N° D'ORDRE : 758

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR DOCTEUR

PAR

Mohamed TAKI EL DINE RIFAÏ

Première thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDES

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 7 juin 1962, devant la commission d'examen

MM. WIEMANN..... *Président.*
BRUSSET ..... } *Examinateurs.*
MAITTE ..... }

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES
1962, vol. XVII, nos 7/8, 9 et 10

PARIS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549211_0033

N° D'ORDRE : 758

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR DOCTEUR

PAR

Mohamed TAKI EL DINE RIFAÏ

Première thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDES

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 7 juin 1962, devant la commission d'examen

MM. WIEMANN ..... *Président.*
BRUSSET ..... } *Examinateurs.*
MAITTE ..... }

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES
1962, vol. XVII, nos 7/8, 9 et 10

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

G. JULIA..... T Analyse sup. et Algèbre sup.
DE BROGLIE..... T Théories physiques.
PRENANT..... T Anat. et Histol. comp.
GRASSÉ..... T Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST..... T Chimie organique.
CHAUDRON..... T Chimie appliquée.
WYART ..... T Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER..... T Zoologie.
MANGENOT..... T Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER..... T Physique quantique et Relativité.
MONNIER..... T Physiologie générale.
PIVETEAU..... T Paléontologie.
ROCARD..... T Physique (E. N. S.).
CARTAN..... T Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE..... T Chimie générale.
FAVARD..... T Géométrie supérieure.
COULOMB..... T Physique du Globe.
Mlle COUSIN..... T Biologie animale (S. P. C. N.).
CHRÉTIEN..... T Chimie minérale.
DRACH ..... T Zoologie.
KASTLER..... T Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI..... T Génétique.
RIVIÈRE..... T Géologie (S. P. C. N.) et Sédim.
GAUTHERET..... T Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS R..... T Recherches physiques.
THOMAS A..... T Biologie cellulaire.
ARNULF..... T Optique appliquée.
M. MORAND..... T Physique Enseignement.
SOLEILLET..... T Physique (P. C. B.).
FORTIER..... T Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON..... T Astronomie.
PETIT..... T Biologie maritime.
QUENEY..... T Météorologie et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN..... T Embryologie.
EICHHORN..... T Botanique.
DE CUGNAC..... T Biol. végétale (S. P. C. N.).
Mlle CAUCHOIS... T Chimie physique.
THELLIER..... T Physique du Globe.
L'HÉRITIER..... T Biologie générale (Orsay).
GRIVET..... T Radio électricité (Orsay).
PONCIN..... T Mécanique générale.
DUBREIL..... T Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET..... T Chimie organique.
CAGNIARD..... T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER..... T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER..... T Micropaléontologie.
JUNG..... T Pétrographie.
TRILLAT..... T Microscopie et Diffraction électroniques.
WIEMANN..... T Chimie organ. et structur.
JACQUINOT..... T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY..... T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES.... T Théories physiques.
AMIEL..... T Chimie générale.
HOCART..... T Minéralogie et Cristallogr.
MATHIEU J.-P.... T Physique (Optique).
COUTEAUX..... T Biologie animale (P. C. B.).
MAY..... T Zoologie (Orsay).
CHOQUET..... T Théorie des fonct. et Topol.
FELDMANN..... T Biologie végétale marine.
GUINIER..... T Phys. des solides (Orsay).
JOST..... T Physiologie comparée.
FORTET..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ..... T Calc. différentiel et intégral.
CHOUARD..... T Physiologie végétale.
MALAVARD..... T Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT..... T Calc. différentiel et intégral.
NORMANT..... T Synthèse organique génér.
BÉNARD..... T Chimie minérale.
BUVAT..... T Botanique (E. N. S.).
DUGUE..... T Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC..... T Psychophysiologie.
ULRICH..... T Physiologie végétale.
MARÉCHAL..... T Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN..... T Théories chimiques.
CHADEFAUD..... T Botanique.
Mlle LE BRETON . T Physiologie de la nutrition.
SALEM..... T Mathématiques générales.
LELONG..... T Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS..... T Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN..... T Topologie algébrique.
FRANÇON..... T Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD..... T Géog. physique et Géologie dynamique.
GODEMENT..... T Mathématiques (M. P. C.).
PISOT..... T Tech. mathém. de la phys.
ROCH..... T Géologie.
SCHATZMAN..... T Astrophysique.
TERMIER..... T Paléontologie stratigr.
ZAMANSKY..... T Mathématiques générales.
LENNUIER..... T Physique (M. G. P.).
RIZET..... T Génétique (Orsay).
ROUTHIER..... T Géologie appliquée.
Mme TONNELAT.. T Physique théorique.
DIXMIER..... T Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY..... T Chimie générale.
AIGRAIN..... T Electrotechnique générale.
BRUSSET..... T Chimie systématique.
M. LÉVY..... T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX. .... T Chimie biologique.
Mme HUREL-PY... Biologie végétale (P. C. B.).
PIAUX..... T Chimie (M. P. C.).
BRUN..... T Méc. théorique des fluides.
LEDERER..... T Chimie biologique.
Mme DUBREIL..... T Mathém. (Agrégation).
Mme LELONG..... T Mathématiques (E. N. S.).
BELLAIR..... T Géologie (S. P. C. N.).
COTTE..... T Physique électricité.
DUBOIS I.-E..... T Chimie organique.
LAMOTTE..... T Zoologie (E. N. S.).
MICHEL A..... T Chimie minérale (Orsay).
OLMER..... T Energétique générale.
ROUAULT..... T Electricité (Orsay).
GAUTHIER..... T Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ.... T Chimie physique.
BROSSEL..... T Physique atomique.
BUSER..... T Physiologie comparée.
CAMUS..... T Physiol. vég. (B. M. P. V.).
CASTAING..... T Physique (Orsay).
CURIEN..... T Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE ..... T Physiologie vég. (Orsay).
NOIROT..... T Evolution des êtres org.
PANNETIER..... T Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES..... T Zoologie.
PULLMANN..... T Chimie théorique.
TEILLAC..... T Physique nucléaire et Radioactivité.
TONNELAT..... T Biologie physico-chimique.
VILLE..... T Econométrie.
VILLEMART..... T Chimie (P. C. B.).
DODE..... T Chimie (Orsay).
FREYMANN..... T Recherches physiques.
GUINOCHET..... T Biologie végétale (S. P. C. N) (Orsay).
ROLLET..... T Chimie (P. C. B.).
Mlle JOSIEN..... T Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY..... T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
ARNOULT..... T Electronique (Orsay).
CHAPELLE..... T Physique (Orsay).
DELANGE..... T Mathématiques (Orsay).
DENY..... T Mathém. génér. (Orsay).
GERMAIN..... T Méc. théorique des fluides.
LUCAS G..... T Géologie.
ALLARD..... T Chimie physique.
BERTHELOT..... T Phys. fondam. des hautes énergies (Orsay).
BRICARD..... T Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD..... T Psychophysiologie.
FRIEDEL..... T Phys. des solides (Orsay).
M. JULIA..... Etudes des moléculaires naturelles complexes.
LENDER..... T Biologie animale (S. P. C. N.) (Orsay).
MAGAT..... Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle QUINTIN.... T Electrochimie.
MONOD..... T Chimie du métabolisme.
BENOIT..... T Physiologie anim. (Orsay).
DE POSSEL..... T Analyse numérique.
CHARLOT..... T Chimie analytique.
HAISSINSKY..... T Radiochimie.
LEMÉE..... T Phys. végétale (B. M. P. V.) (Orsay).
GUÉRIN..... T Chimie (M. P. C.) (Orsay).
CHATELET M..... T Chimie (P. C. B.).
JEAN..... T Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER..... T Physique (S. P. C. N.).
MICHEL L..... Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD..... T Zoologie (Orsay).
BERTEIN..... Electronique (Orsay).
BOUISSIÈRES..... Chimie des radio-éléments (Orsay).
Mme COUTURE... T Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER.... T Géologie appl. sur le terr.
FRANC..... Biologie animale (P. C. B.).
SCHNELL..... Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI.... Physiologie générale.
ACHER..... Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN..... Biologie anim. (P. C. B.).
BEAUMONT..... Biologie anim. (S. P. C. N.).
BLAMONT..... T Géophysique ionosphère.
BOURREAU..... Botanique.
CURIE D..... Physique (M. G. P.).
DURAND-DELGA. Géologie.
FRÉON..... T Chimie organique (Orsay).
HELLER..... T Physiologie végétale.
TORTRAT..... T Calcul des probalitités.
CAILLEUX..... Géologie (S. P. C. N.).
MAGNAN..... T Physique (S. P. C. N.).
DAUDEL..... T Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théor. et à la physique nucléaire.
Mlle FOURCROY. Biologie végét. (S. P. C. N).
Mme CHOQUET-BRUHAT..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL..... Physiologie générale.
LWOFF..... T Microbiologie.
SIESTRUNCK..... T Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE..... T Métallur. des métaux nucl.
BROCHARD..... T Physique (P. C. B.) (Orsay).
CABANNES..... T Mécanique générale.
LESIEUR..... T Mathém. (M. P. C.) (Orsay).
MAZET..... T Mécanique générale (Orsay).
CAIRE..... Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET..... T Mécanique des fluides.
CORABŒUF..... Physiologie animale.
DELLOUE..... Physique de l'exosphère.
GORENFLOT..... Botanique II (Orsay).
HOUILLON..... Biologie animale (P. C. B.).
JULLIEN J..... Chimie (P. C. B.).
MALGRANGE..... T Tech. math. de la phys.
OLIVIER..... Antropologie.
NOZERAN..... T Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE Physique (E. N. S.) (Orsay).
CHEVAUGEON... T Botanique (Orsay).
KAHANE..... T Mathématiques (Orsay).
SAMUEL..... T Mathém. E. N. S. féminines.
KOURGANOFF... T Astronomie (Orsay).
THIRY..... T Mécanique céleste.

Secrétaire général..... R. POULLAIN.

Que M. le professeur H. BRUSSET, qui m'a permis d'entreprendre cette étude et en a guidé le déroulement, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie M. J. DURANDET de tous ses conseils et de son bienveillant appui et assure toutes les personnes qui m'ont aidé, de ma sincère reconnaissance.

Je remercie l'*Institut Français du Pétrole* qui m'a permis d'effectuer ce travail dans ses laboratoires et m'a fourni les moyens matériels de le faire.

SOMMAIRE

Introduction.

Résumé et conclusions.

Table des notations.

Première partie.

THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS DE NON-ÉLECTROLYTES
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités.
II. Différents types de non-idéalité.
III. Lois et formules empiriques.
Bibliographie.

Deuxième partie.

APPLICATION A L'ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE
DES SYSTÈMES COMPRENANT DEUX HYDROCARBURES ET UN SOLVANT

IV. Prévision des équilibres ternaires à partir des équilibres binaires.
V. Étude expérimentale de la séparation paraffines-naphtènes.

Solvants étudiés :

1. Diéthylsulfoxide (DESO) à 20° C.
2. Éthyltriéthylène glycol (ETG) à 20° C.
3. Éthyltétraéthylène glycol (ETG) à 25° C.
4. Dipropylène glycol (DPG) à 25° C.
5. Alcool phényléthylique (APE) à 20° C.
6. Alcool tétrahydrofurfurilique (ATHF) à 20° C.
7. Alcool dioxannique (AD) à 40° C.
8. Alcool cinnamique (AC) à 30° C.
9. Méthyl phtalate (MP) à 30° C.
10. Aniline (A) à 25° C.

Bibliographie.

Annexe.

INTRODUCTION

L'objet de ce travail est l'étude des équilibres entre phases liquides en vue de leurs applications à l'extraction par solvant. Cette technique prend de plus en plus d'importance sur le plan industriel ; elle permet d'effectuer certaines séparations dans de meilleures conditions techniques et économiques que ne le permettent d'autres techniques habituelles : distillation, adsorption, cristallisation, etc.

Il y a deux moyens d'aborder l'étude de ces problèmes : soit étudier, théoriquement, le comportement de mélanges de plusieurs liquides et essayer de le rattacher à des propriétés caractéristiques des corps purs, permettant ainsi la prévision des équilibres, soit établir des lois empiriques permettant de faire de telles prévisions à partir de quelques données expérimentales.

Le premier point de vue est, certes, le plus efficace, car la connaissance des théories fondamentales régissant les équilibres entre phases liquides permettrait la résolution de n'importe quel problème dans ce domaine. Malheureusement ces théories sont extrêmement compliquées et n'expliquent pas, au stade actuel, tous les problèmes posés. De plus, le peu de résultats auxquels elles ont conduit (solutions régulières par exemple) ont peu d'intérêt du point de vue de l'extraction, car ils concernent généralement des systèmes où il n'y a qu'une seule phase.

Le deuxième point de vue est le plus pratique et le plus utile pour un ingénieur. Plusieurs tenta-

tives ont été faites pour établir des lois permettant de dégager le maximum de renseignements possible sur les équilibres (ternaires, en particulier) à partir d'un minimum de données expérimentales, soit sur le système étudié lui-même, soit sur d'autres systèmes dont les résultats peuvent être extrapolés à celui-ci. Malheureusement, les méthodes proposées dans la littérature sont soit trop compliquées et donnant lieu à de longs calculs par approximations successives, soit d'une précision insuffisante. L'amélioration de ces méthodes sera un des buts de notre étude.

Quelle que soit la méthode de prévision employée, elle repose généralement sur les solubilités mutuelles des liquides en présence. Ces solubilités sont mesurées par l'une des deux méthodes habituelles : par tubes scellés ou par point de trouble. Souvent l'application de ces méthodes est assez délicate, et leur précision est insuffisante dans certains domaines de solubilités. La recherche d'une nouvelle méthode de mesure de solubilités sera un autre but de notre étude.

La partie expérimentale de ce travail sera consacrée à la séparation des hydrocarbures légers paraffines-naphtènes. Cette séparation prend actuellement une grande importance sur le plan industriel. Elle est très difficile à réaliser, car ces hydrocarbures ont des propriétés physiques très proches. Chronologiquement, c'est cette recherche expérimentale qui a été le point de départ de notre travail ; elle a permis de mettre en évidence les difficultés expérimentales ainsi que les insuffisances des théories dans certains domaines et a posé quelques problèmes auxquels nous nous sommes efforcés de trouver des solutions satisfaisantes.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

La première partie de ce travail sera consacrée à un exposé bibliographique sommaire qui rappelle les bases théoriques sur lesquelles repose l'étude des équilibres entre phases liquides. L'étude thermodynamique des mélanges de liquides non électrolytes, qui seuls nous intéressent ici, est extrêmement compliquée. Un exposé historique détaillé en est donné dans l'introduction de « the molecular theory of solutions » de PRIGOGINE. Nous n'entrerons pas dans les détails de ces théories. Nous nous contenterons de donner une idée de la manière d'aborder de tels problèmes dans les cas les plus simples. C'est ainsi que le chapitre II sera consacré à un exposé de la théorie des solutions athermiques et des solutions régulières telle qu'elle a été développée par HILDEBRAND. Elle montre, dans ces cas précis, la nature et le mécanisme de l'écart à l'idéalité, et les différents facteurs qui le déterminent. Elle introduit, de plus, la notion de paramètre de solubilité souvent utilisée.

Les systèmes ainsi étudiés présentent généralement peu d'écart à l'idéalité et ne forment qu'une seule phase. Leur intérêt est assez réduit, car c'est sur la séparation en deux phases qu'est basée l'extraction par solvant. Les théories qui tentent d'étudier les autres systèmes sont extrêmement compliquées et sans intérêt pratique pour l'ingénieur. Pour celui-ci, les seuls outils valables sont des lois et des formules empiriques, exposées au chapitre III, qui permettent d'étudier les équilibres liquide-liquide à l'aide de données expérimentales simples. Les plus importantes sont les formules qui donnent les coefficients d'activité en fonction de la concentration, et, en particulier, celles de VAN LAAR, qui semblent le mieux correspondre à la réalité expérimentale.

Ces connaissances de base étant acquises, que doit-on faire en vue de trouver un bon solvant pour résoudre un problème précis de séparation, en l'occurrence la séparation des hydrocarbures légers paraffines-naphtènes ?

Une étude bibliographique préparatoire est indispensable pour connaître tous les travaux qui ont été faits sur ce sujet et en tirer toutes les indications qui pourraient orienter les recherches dans une direction particulière. Il faut alors étudier systématiquement tous les solvants possibles pour en choisir le meilleur, car, dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de prévoir

à l'avance le comportement d'un solvant donné dans une certaine séparation à l'aide des caractéristiques usuelles des corps en présence. Il faut un minimum de travail expérimental pour déterminer surtout les solubilités et la sélectivité du système étudié.

Cette recherche expérimentale systématique est souvent très longue et inefficace, car le nombre de solvants possibles est généralement élevé. Elle est parfois même impossible à faire, car il n'est pas toujours aisé d'obtenir les solvants en quantités suffisantes. Un des objets de ce travail est de réunir tous les éléments qui permettent d'obtenir le maximum de renseignements sur les solvants avec le minimum de données expérimentales. On trouve dans la littérature quelques règles générales qui permettent de prévoir qualitativement les variations des solubilités et des sélectivités quand un solvant est remplacé par un homologue dans une même famille chimique, et le rôle qu'y jouent la nature et l'emplacement du groupement fonctionnel. Cela permet de limiter l'étude à un représentant de chaque famille. Le rattachement de la sélectivité à la température critique de dissolution, proposé par FRANCIS, est souvent utile. Il permet surtout de déterminer les conditions expérimentales dans lesquelles l'étude de ce solvant est préférable.

Il est particulièrement intéressant de pouvoir rattacher l'étude d'un équilibre ternaire à celle des équilibres binaires de ses constituants pris deux à deux, car on trouve dans la littérature beaucoup plus de données binaires que de données ternaires, et l'étude expérimentale en est plus facile et plus rapide à réaliser.

Les méthodes données dans la littérature sont soit trop compliquées pour être facilement utilisables dans la pratique, soit d'une précision insuffisante. Nous donnerons un critère de comparaison entre solvants, ainsi qu'une méthode rapide et précise permettant de calculer, dans certaines conditions, un diagramme ternaire à partir des solubilités binaires seules. De nombreux exemples sont donnés pour en montrer la précision et les possibilités.

A l'aide de ce qui précède, nous avons entrepris l'étude expérimentale des solvants possibles pour effectuer la séparation des hydrocarbures légers paraffines-naphtènes.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de mesure des solubilités basée sur la mesure des volumes de phases, car les méthodes classiques sont assez délicates à appliquer et sont parfois d'une précision insuffisante. La nouvelle méthode est rapide, sûre et donne les solubilités avec une précision de 1/1 000 dans les conditions les plus défavorables. Une dizaine de solvants ont été étudiés. Malheureusement, tous ces solvants ont des sélectivités trop faibles pour qu'ils soient utilisés industriellement. Nous les donnons ci-dessous, classés dans l'ordre de sélectivité décroissante (moyenne des valeurs expérimentales des coefficients de sélectivité β).

SOLVANT	TEMPÉRATURE (° C)	β MOYEN
1. Aniline	25	1,55
2. Alcool dioxannique	40	1,51
3. Dipropylène glycol	25	1,48
4. Diéthyl sulfoxide	20	1,48
5. Alcool cinnamique	30	1,45
6. Méthyl phtalate	30	1,45
7. Éthyltétraéthylène glycol	25	1,40
8. Éthyltriéthylène glycol	20	1,37
9. Alcool phényléthylique	20	1,35
10. Alcool tétrahydrofurfurilique	20	1,19

TABLE DES NOTATIONS

A_{ij} : constantes de Van Laar ;
A-B-S : constituants de mélanges ternaires ;
C : constante : C^{te} d'équilibre, C^{te} de correction ternaire ;
E : énergie interne, phase extrait ;
F : énergie libre d'Helmholtz ;
G : énergie libre de Gibbs ;
H : enthalpie ;
I : énergie d'ionisation ;
K : constante, constante de Boltzmann, coefficient de distribution ;
N : naphtènes, nombre de moles ;
P : paraffines, pression ;
R : quantité thermodynamique extensive relative à une mole du système considéré, constante des gaz parfaits ; phase raffinat ;
S : entropie ;
T : température absolue ;
X_{ij} : fraction molaire du composant i dans la phase riche en j ;
V : volume, volume molaire ;
R : quantité thermodynamique extensive relative à tout le système considéré ;
$R_i = \frac{\partial R}{\partial n_i}$: fraction molaire partielle ;
Π : activité calculée avec les formules de Van Laar du troisième degré ;

a : activité ;
a, b, c, d : solubilités binaires mutuelles des systèmes A-S et B-S ;
c : densité d'énergie cohésive ;
d : densité ;
f : fugacité ;
i, j, k : indices, nombres entiers ;
n : nombre de moles, nombre entier ;
q : paramètre empirique ;
r, θ, g : coordonnées polaires ;
v : volume ;
x : fraction molaire ;
$\dot{x}$: solubilité binaire mutuelle entre deux constituants d'un système ternaire ;
x : concentration en soluté dans le raffinat débarrassé de solvant ;
y : concentration en soluté dans le raffinat débarrassé de solvant ;
z : variable auxiliaire ;
Γ : coefficient d'activité calculé avec les formules de Van Laar du troisième degré ;

α : polarisabilité, coefficient d'expansion thermique, pente d'une droite ;
β : compressibilité, coefficient de sélectivité ;
γ : coefficient d'activité ;
δ : paramètre de solubilité ;
ε : énergie intermoléculaire ;
μ : potentiel chimique, moment de dipôle ;
φ : fraction volumétrique ;
ω : paramètre d'orientation, terme correctif dans log Γ ;

Indices.

o : état standard ;
* : état idéal.

Première partie.

THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS DE NON-ÉLECTROLYTES ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GÉNÉRALITÉS

Grandeurs et relations thermodynamiques.

Soit un système de n moles comprenant n_i moles de chaque constituant i :

$$n = \Sigma n_i \qquad [\mathrm{I}, 1]$$

Une grandeur écrite en majuscule R est relative à tout le système, alors qu'écrite en capitale d'imprimerie R est relative à une mole :

$$R = \frac{R}{n} \qquad [I, 2]$$

Une grandeur thermodynamique extensive R est additive en prenant les fractions molaires partielles :

$$\bar{R}_i = \frac{\partial R}{\partial n_i} \qquad [I, 3]$$

nous avons alors :

$$R = \Sigma n_i \bar{R}_i \qquad [I, 4]$$

E étant l'énergie interne du système, S son entropie, on définit son enthalpie H, son énergie libre d'Helmholtz F et son énergie libre de Gibbs G par les relations :

$$H = E + PV \qquad [I, 5]$$

$$F = E - TS = G - PV \qquad [I, 6]$$

$$G = H - TS \qquad [I, 7]$$

Les fonctions F et G sont respectivement les potentiels thermodynamiques associés aux variables V, T et P, T.

Le potentiel chimique μ_i du constituant i est défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \bar{G}_i \qquad [I, 8]$$

La fugacité f_i est définie par :

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = RT\, d\,\mathrm{Ln} f_i \qquad [I, 9]$$

L'activité a et le coefficient d'activité γ sont définis par :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \qquad \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \qquad [I, 10]$$

x_i est la fraction molaire du constituant i en phase liquide, l'indice ^{0} est relatif à un état standard qui est en général celui du corps pur à la température et à la pression de la solution.

Il en résulte :

$$\Delta\bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^0 = RT\,\mathrm{Ln}\, a_i \qquad [I, 11]$$

Dans tout ce qui suit, nous supposons que la température est constante.

Solutions idéales.

Une solution idéale peut être définie comme étant une solution où la fugacité de chaque constituant est proportionnelle à sa fraction molaire à n'importe quelle température et pression et sur toute la gamme de concentrations :

$$f_i = K_i x_i \qquad [I, 12]$$

Pour le corps pur, nous avons $x_i = 1$, d'où : $f_i = K_i = f_i^0$.

La relation [I, 12] s'écrit alors :

$$f_i = x_i f_i^0 \qquad [I, 13]$$

Une définition équivalente est la suivante : une solution idéale est formée à partir de ses constituants purs, sans variation de volume, et avec une chaleur de mélange nulle.

Pour les faibles pressions, on peut remplacer la fugacité $(f_i)_g$ du constituant i en phase vapeur par sa pression partielle P_i, f_i^0 par la pression de vapeur P_i^0 du corps pur i ; la relation [I, 13] s'écrit alors :

$$P_i = x_i P_i^0 \qquad [I, 14]$$

On retrouve ainsi la loi de Raoult.

L'entropie du mélange ΔS^* est donnée par :

$$-\frac{\Delta S^*}{R} = \Sigma n_i \operatorname{Ln} x_i \qquad [I, 15]$$

et comme $\Delta G^* = -T\Delta S^*$, nous avons :

$$\Delta G^* = RT\Sigma n_i \operatorname{Ln} x_i \qquad [I, 16]$$

l'indice * indique que le système est idéal.

Solutions réelles.

Pour une mole de solution réelle, l'énergie libre de mélange ΔG^M est donnée par :

$$\Delta G^M = \Sigma x_i (\overline{G}_i - \overline{G}_i^0) = RT\Sigma x_i \operatorname{Ln} a_i \qquad [I, 17]$$

L'énergie libre d'excès $\Delta G^E = \Delta G^M - \Delta G^*$ est donnée par :

$$\Delta G^E = RT\Sigma x_i \operatorname{Ln} \gamma_i \qquad [I, 18]$$

L'équation Gibbs-Duhem peut s'écrire de différentes manières :

$$\Sigma n_i d\overline{G}_i = 0 \qquad [I, 19]$$

$$\Sigma x_i d\overline{G}_i = 0 \qquad [I, 20]$$

$$\Sigma x_i d \operatorname{Ln} a_i = 0 \qquad [I, 21]$$

Faisons ici une remarque très importante : les n_i sont des variables indépendantes alors que les x_i ne le sont pas, car nous avons : $\Sigma x_i = 1$.

D'une façon générale, nous avons, pour une grandeur extensive R :

$$R - \Sigma \frac{\partial R}{\partial n_i} n_i = \Sigma \overline{R}_i n_i$$

et pour une mole :

$$R = \frac{R}{n} = \Sigma \overline{R}_i x_i$$

Nous avons d'autre part :

$$dR = \Sigma \overline{R}_i dx_i$$

comme :

$$\sum_{i=1}^{k} dx_i = 0$$

nous avons :

$$dx_k = -\sum_{i=1}^{k-1} dx_i$$

Les variables x_1, x_2, ... x_{k-1} sont des variables indépendantes, ce qui permet d'écrire :

$$dR = \sum_{i=1}^{k-1} (\bar{R}_i - \bar{R}_k)\, dx_i$$

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = \bar{R}_i - \bar{R}_k$$

soit :

$$dR = \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\partial R}{\partial x_i}\, dx_i$$

comme :

$$\sum_{i=1}^{k} x_i = 1$$

nous avons :

$$R = \sum_{i=1}^{k} (\bar{R}_i - \bar{R}_K)\, x_i + \bar{R}_K$$

d'où enfin :

$$\bar{R}_i = \bar{R}_k + \frac{\partial R}{\partial x_i} = R + \frac{\partial R}{\partial x_i} - \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial R}{\partial x_i}\, x_i \qquad [I, 22]$$

$$\bar{R}_k = R - \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial R}{\partial x_i}\, x_i = R - \sum_{i=1}^{k} (\bar{R}_i - \bar{R}_k)\, x_i \qquad [I, 23]$$

Remarquons enfin que :

$$\sum_{i=1}^{k-1} (\bar{R}_i - \bar{R}_k)\, x_i = \sum_{i=1}^{k} (\bar{R}_i - \bar{R}_k)\, x_i$$

Ces formules permettent de passer du système de variables n_i au système de variables x_i et vice-versa.

Énergie libre et concentration.

Considérons un système de plusieurs phases notées ', ", '", ... Nous avons, d'une façon générale :

$$dG' = -S'dT + V'dP + \Sigma \bar{G}'_i dn'_i$$

$$dG'' = -S''dT + V''dP + \Sigma \bar{G}''_i dn''_i$$

L'énergie libre totale du système est donnée par :

$$dG = dG' + dG'' + \ldots$$

A l'équilibre, nous avons, d'après Gibbs : $dG = 0$.
A température et pression constantes, nous avons :

$$dG = \Sigma \overline{G}'_i dn'_i + \Sigma \overline{G}''_i dn_i'' + \ldots = 0$$

Le bilan matière permet d'écrire :

$$dn'_i + dn''_i + \ldots = 0$$

Il en résulte :

$$\overline{G}'_i = \overline{G}''_i = \ldots$$

Comme :

$$\Delta \overline{G}_i = \overline{G}_i - G_i^0$$

en supposant que l'état standard du composant i est le même dans toutes les phases, il en résulte :

$$\Delta \overline{G}_i = \Delta \overline{G}''_i = \ldots \qquad [I, 25]$$

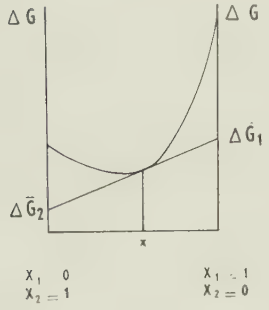


FIG. 1.

Donc, pour un constituant i, $\Delta \overline{G}_i$ est le même dans toutes les phases en équilibre, ce qui revient à dire que l'activité de chaque constituant est la même dans toutes les phases en équilibre.

Considérons, en particulier, un mélange binaire 1-2. Traçons (fig. 1) la courbe $\Delta G = f(x)$ où x est la fraction molaire de l'un des constituants $x = x_1$ par exemple, d'où $x_2 = 1 - x$:

$$\Delta G = RT\,(x_1 \operatorname{Ln} a_1 + x_2 \operatorname{Ln} a_2) = f(x)$$

La tangente en un point à la courbe coupe les axes $x = 0$ et $x = 1$ aux points d'ordonnées $\Delta \overline{G}_2$ et $\Delta \overline{G}_1$, car nous avons, d'après [I, 22] et [I, 23] :

$$\Delta \overline{G}_1 = \frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} = \Delta G - x_2 \frac{\partial \Delta G}{\partial x_2} \qquad [I, 26]$$

$$\Delta \overline{G}_2 = \frac{\partial \Delta G}{\partial n_2} = \Delta G - x_1 \frac{\partial \Delta G}{\partial x_1} \qquad [I, 27]$$

Si, dans un certain domaine de concentrations $a \leqslant x \leqslant b$, le système se sépare en deux phases en équilibre, les relations [I, 25] nous montrent que les tangentes à la courbe ΔG aux points d'abscisses $a \leqslant x \leqslant b$ sont confondues, car elles rencontrent les axes $x = 0$ et $x = 1$ aux mêmes points $\Delta \overline{G}'_1 = \Delta \overline{G}''_1$ et $\Delta \overline{G}'_2 = \Delta \overline{G}''_2$. La courbe ΔG est donc réduite à un segment de droite dans le domaine $a \leqslant x \leqslant b$.

Les formules d'approche mathématiques permettent d'exprimer ΔG (x) à l'aide d'une constante B (T) dépendant de la température T. On peut tracer la famille de courbes pour les différentes valeurs de B, c'est-à-dire à des températures différentes. Pour des valeurs élevées de T, ces courbes ont une allure parabolique ; mais, à basse température, elles présentent deux points d'inflexion et changent de concavité dans un certain domaine de concentration. La valeur de transition de T correspond à la température critique de dissolution.

En un point x du domaine d'immiscibilité $[a, b]$, ΔG est représenté par le point P de la courbe (fig. 2). Mais le système peut minimiser son énergie libre en se séparant en deux phases en équilibre, représentées par A et B, et son énergie libre est ainsi ramenée au point Q sur la tangente commune. La répartition de Q en A et B se fait suivant la régle du levier, ce qui traduit le fait que la courbe ΔG est réduite à un segment de droite dans l'intervalle $[a, b]$.

Au point critique, A et B sont confondus ; nous avons donc :

$$\frac{d^2\Delta G}{dx^2} = \frac{d^3\Delta G}{dx^3} = 0$$

ce qui permet d'écrire :

$$\frac{d\,\mathrm{Ln}\,a}{dx} = \frac{d^2\mathrm{Ln}\,a}{dx^2} = 0 \qquad [\mathrm{I},\ 28]$$

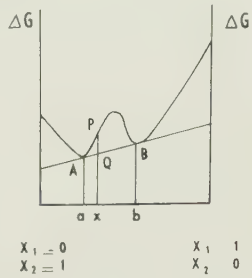


FIG. 2.

II. DIFFÉRENTS TYPES DE NON-IDÉALITÉ

L'étude des différents types de non-idéalité ainsi que l'étude de l'intégration de l'équation Gibbs-Duhem dépendent, entre autres, de la nature des forces intermoléculaires. Nous allons donc les passer brièvement en revue. Nous nous contenterons de préciser les hypothèses admises et de rappeler les résultats acquis sans entrer dans les détails qui sortent largement des limites de notre étude.

Forces intermoléculaires.

On peut en distinguer plusieurs types :

1. Forces coulombiennes entre ions ;
2. Forces entre dipôles permanents ;
3. Forces entre un dipôle permanent et un dipôle induit ;
4. Forces de dispersion entre molécules non polaires ;
5. Forces métalliques ;
6. Forces de valence ;
7. Forces répulsives.

Pour les solutions de non-électrolytes qui nous intéressent ici, seules les forces 2, 3 et 4 sont à prendre en considération.

— Interaction dipôle permanent-dipôle permanent ; effet d'orientation.

Pour deux dipôles μ_1 et μ_2, distants de r et définis en coordonnées polaires (θ, g), l'énergie d'interaction est donnée par :

$$\varepsilon = -\frac{\mu_1\mu_2}{r^3} f(\theta, g) \qquad [\mathrm{II},\ 1]$$

La valeur maximale : $\varepsilon = -\frac{\mu_1\mu_2}{r^3}$ correspond au cas où les dipôles sont parallèles à la ligne qui joint leurs centres.

A des températures élevées, l'agitation thermique est assez forte pour annuler statistiquement l'effet de cette orientation. A des températures modérées, ε a une valeur statistique moyenne donnée par :

$$\varepsilon = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{r^6 \mathrm{KT}} \qquad [\mathrm{II},\ 2]$$

K : constante de Boltzmann ;
T : température absolue.

— Interaction dipôle permanent-dipôle induit ; effet d'induction.

La valeur moyenne de cette interaction est donnée par :

$$\varepsilon = -\frac{1}{r^6}(\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2) \qquad [II, 3]$$

α : polarisabilité.

Cette interaction est, en général, de faible importance et peut être négligée en première approximation devant les deux autres.

— Effet de dispersion ; forces de London entre molécules non polaires.

Cette interaction résulte des perturbations produites par une molécule dans les couches électroniques de l'autre. Une valeur approchée de cette interaction est donnée par :

$$\varepsilon = -\frac{3}{2}\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \qquad [II, 4]$$

I : énergie d'ionisation.

Solutions athermiques.

Nous avons défini une solution idéale comme étant formée, à partir de ses constituants purs, sans chaleur de mélange et sans changement de volume :

$$\Delta H^M = 0$$

$$\Delta V^M = 0$$

Ces conditions, bien que nécessaires, ne sont pas suffisantes pour assurer l'idéalité. Les différences de volume et de forme entre les espèces moléculaires en présence peut faire que l'entropie de mélange soit différente de la valeur correspondant à une solution idéale, bien que $\Delta H^M = \Delta V^M = 0$.

De telles solutions sont appelées solutions athermiques.

Les différents modèles proposés pour représenter l'état liquide donnent lieu à des méthodes de calcul différentes, mais qui conduisent cependant aux mêmes résultats : l'entropie de mélange des solutions athermiques varie entre deux limites, dont l'une est la valeur pour une solution idéale :

$$-(n_1 \operatorname{Ln} x_1 + n_2 \operatorname{Ln} x_2) \leqslant \frac{\Delta S^M}{R} \leqslant -(n_1 \operatorname{Ln} \varphi_1 + n_2 \operatorname{Ln} \varphi_2) \qquad [II, 5]$$

où φ_1 et φ_2 sont les fractions volumétriques définies par :

$$\varphi_1 = \frac{V_1 x_1}{V_1 x_1 + V_2 x_2} \qquad \varphi_2 = \frac{V_2 x_2}{V_1 x_1 + V_2 x_2} \qquad [II, 6]$$

V étant le volume molaire.

Nous pouvons encore écrire :

$$\varphi_1 e^{\left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)\varphi_2} \leqslant a_1 \leqslant x_1 \qquad [II, 7]$$

$$\left[1 - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)\varphi_2\right] e^{\left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)\varphi_2} \leqslant \gamma \leqslant 1 \qquad [II, 8]$$

Nous voyons ainsi que la différence de volume et de forme entre les molécules conduit toujours à une déviation négative. En général, cette correction d'entropie est de faible importance, sauf dans les cas de polymères où le rapport $\frac{V_1}{V_2}$ peut être de l'ordre de 100 000. On la néglige en première approximation devant la déviation résultant des interactions moléculaires et se traduisant par une chaleur de mélange non nulle.

Solutions régulières.

Hypothèses.

Les molécules sont monatomiques, non polaires et à symétrie sphérique ;

On néglige l'effet de différence de volume et de forme (entropie idéale) ;

La distribution des molécules en position et en orientation est aléatoire, sans aucun effet particulier.

En intégrant les potentiels intermoléculaires entre paires de molécules et en confondant dans les calculs une moyenne harmonique avec une moyenne géométrique, nous obtenons pour l'énergie interne de mélange :

$$\Delta E^M = (x_1V_1 + x_2V_2)\left[\left(\frac{\Delta E_1^v}{V_1}\right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^v}{V_2}\right)^{1/2}\right]^2 \varphi_1\varphi_2 \qquad [II, 9]$$

$\frac{\Delta E^v}{V}$ est l'énergie de vaporisation du corps pur par unité de volume.

Cette formule peut s'obtenir directement en explicitant les interactions moléculaires au moyen de coefficients empiriques :

$$\Delta E^M = (x_1V_1 + x_2V_2)\,(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})\,\varphi_1\varphi_2 \qquad [II, 10]$$

C_{11} et C_{22} sont les densités d'énergie cohésive des corps purs :

$$-E_1 = C_{11}V_1 \qquad -E_2 = C_{22}V_2$$

C_{12} est le coefficient d'interaction que l'on suppose être égal à $\sqrt{C_{11}C_{22}}$, d'où :

$$\Delta E^M = (x_1V_1 + x_2V_2)\,(C_{11}^{1/2} - C_{22}^{1/2})^2\varphi_1\varphi_2 \qquad [II, 11]$$

Pour les liquides à des températures modérées, la vapeur peut être considérée comme idéale. On peut alors confondre — E avec l'énergie de vaporisation ΔE^v et retrouver ainsi la formule [II, 9].

Cette formule peut encore se déduire de l'équation de Van der Waals.

Hildebrand appelle paramètre de solubilité la quantité $\delta = \left(\frac{\Delta E^v}{V}\right)^{1/2}$, d'où :

$$\Delta E^M = (x_1V_1 + x_2V_2)\,(\delta_1 - \delta_2)^2\varphi_1\varphi_2 \qquad [II, 12]$$

En supposant que le mélange se fait sans changement de volume ($\Delta V^M = 0$) et comme $\Delta P = 0$ dans les conditions expérimentales habituelles, nous avons :

$$\Delta E^M = \Delta H^M \qquad [II, 13]$$

chaleur de mélange.

Une solution ainsi définie est appelée solution régulière.

L'énergie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta G_1^M = RT\ \mathrm{Ln}\ a_1 = -T\Delta\overline{S}_1 + \Delta\overline{H}_1$$

En remplaçant ΔS_1 et $\Delta \bar{H}_1$ par leurs valeurs, on pourrait tenir compte, s'il y a lieu, de la correction d'entropie.

Calcul de la valeur exacte de ΔG^M.

Nous avons, en toute rigueur :

$$\Delta F^M = -T\Delta S^M + \Delta E^M \qquad [II, 14]$$

Les mesures expérimentales se font habituellement à pression constante ; c'est pourquoi l'étude de l'activité se fait à l'aide de l'énergie libre de Gibbs G. Or, le calcul nous fournit l'énergie libre d'Helmohltz F par [II, 14], et c'est l'hypothèse $\Delta V^M = 0$ qui nous permet d'identifier G et F ainsi que E et H. Or ΔV^M est en général petit mais non nul. Comment alors passer des grandeurs F, E relatives au système V, T aux grandeurs G, H relatives au système P, T ?

Le calcul montre qu'en première approximation, pour passer des quantités calculées à volume constant (ΔF_v^M, ΔS_v^M, ΔE_v^M) à celles calculées à pression constante (ΔG^M, ΔS^M, ΔH^M), les corrections sur ΔS^M et ΔH^M sont sensibles, alors qu'elles disparaissent globalement sur $\Delta G^M = -T\Delta S^M + \Delta H^M$.

On peut, en effet, établir les formules suivantes :

$$\Delta G^M = \Delta F_v^M \qquad [II, 15]$$

$$\Delta S^M = \Delta S_v^M + \alpha \Delta E_v^M \qquad [II, 16]$$

$$\Delta H^M = \Delta E_v^M (1 + \alpha T) \qquad [II, 17]$$

$$\Delta V^M = \beta_0 \Delta E_v^M \qquad [II, 18]$$

où :

α : coefficient d'expansion thermique ;

β : compressibilité.

La formule [II, 18] montre que ΔV^M est, en général, petit et ne dépasse guère 1 ou 2 %. $\Delta V^M = 0$ pour les solutions athermiques.

Ce qui précède nous permet d'écrire :

$$\Delta G^M = RT (x_1 \operatorname{Ln} x_1 + x_2 \operatorname{Ln} x_2) + (x_1 V_1 + x_2 V_2) (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \qquad [II, 19]$$

d'où l'on tire :

$$RT \operatorname{Ln} \gamma_1 = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 \qquad [II, 20]$$

$$RT \operatorname{Ln} \gamma_2 = V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1^2 \qquad [II, 21]$$

Ces formules sont d'une grande importance, car elles rattachent l'étude du système à des grandeurs (V, δ) qui caractérisent le corps pur. On peut donc, théoriquement du moins et dans le domaine où la théorie précédente est valable, prévoir le comportement de tout mélange en connaissant les caractéristiques de ses constituants à l'état pur.

Cas des molécules polaires.

L'étude de l'influence des interactions entre dipôles sur la déviation de l'idéalité est très compliquée. On peut en faire un exposé schématique simplifié de la façon suivante :

On admet que ΔH^M est de la forme :

$$\Delta H^M = (x_1 V_1 + x_2 V_2) (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) \varphi_1 \varphi_2$$

Les coefficients C_{11}, C_{22} et C_{12} sont proportionnels aux forces d'interaction moléculaire qui sont de trois natures comme nous l'avons déjà signalé : effet d'orientation, effet d'induction et forces de dispersion. L'effet d'induction est de faible importance, on peut écrire en le négligeant :

$$C_{11} = \frac{3}{4}\alpha_1^2 I_1 + \frac{2}{3}\frac{\mu_1^4}{KT} = \delta_1^2 + \omega_1^2 \qquad [II, 22]$$

$$C_{12} = \frac{2}{3}\alpha_1\alpha_2\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} + \frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{KT} = \delta_1\delta_2 + \omega_1\omega_2 \qquad [II, 23]$$

$$C_{22} = \frac{3}{4}\alpha_2^2 I_2 + \frac{2}{3}\frac{\mu_2^4}{KT} = \delta_2^2 + \omega_2^2 \qquad [II, 24]$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\Delta H^M = (x_1 V_1 + x_2 V_2)\,[(\delta_1 - \delta_2)^2 + (\omega_1 - \omega_2)^2]\,\varphi_1\varphi_2 \qquad [II, 25]$$

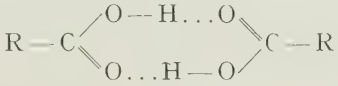
Nous retrouvons ainsi pour ΔH^M la même forme que celle pour les solutions régulières avec $\frac{\Delta E^v}{V} = \delta^2 + \omega^2$ et non plus $\frac{\Delta E^v}{V} = \delta^2$. On remarque qu'une solution contenant un corps polaire n'est jamais idéale à cause du terme $\omega \neq 0$ correspondant.

ΔH^M ainsi calculé est toujours positif et la déviation qui en résulte est positive. Cependant des déviations négatives peuvent avoir lieu grâce à des phénomènes particuliers d'interactions entre molécules polaires, en particulier les liaisons hydrogène.

Liaison hydrogène.

L'électron d'un atome d'hydrogène étant engagé dans une liaison de covalence normale, le reste de l'atome, c'est-à-dire le proton positif, a un encombrement tellement petit qu'il peut se rapprocher beaucoup d'autres éléments électro-négatifs donneurs d'électrons F, O, N ... Une nouvelle liaison est ainsi créée.

Exemple :



EWELL, HARISSON et BERG (3) ont classé les liquides en cinq groupes suivant leurs aptitudes à former de telles liaisons. La nature de la déviation des mélanges de liquides choisis dans deux groupes peut être prévue. Une déviation positive a lieu quand le mélange des deux liquides brise des liaisons hydrogène déjà existantes ; une déviation négative s'il les forme.

Phénomène critique.

A la température critique de dissolution T_c nous avons :

$$\frac{d\,\mathrm{Ln}\,a}{dx} = 0 \qquad \frac{d^2\,\mathrm{Ln}\,a}{dx^2} = 0 \qquad [II, 26]$$

Ces conditions, appliquées à l'équation des solutions régulières :

$$RT\ \mathrm{Ln}\ a_1 = RT\ \mathrm{Ln}\ x_1 + V_1\,(\delta_1 - \delta_2)^2\,\varphi_2^2$$

nous donnent :

$$RT_c = \frac{2x_1x_2V_1^2V_2^2}{(x_1V_1 + x_2V_2)^3}(\delta_1 - \delta_2)^2 \qquad [II, 27]$$

$$x_1 = 1 - x_2 = \frac{(V_1^2 + V_2^2 - V_1V_2)^{1/2} - V_1}{V_2 - V_1} \qquad [II, 28]$$

Ces formules permettent de voir jusqu'à quel point la théorie des solutions régulières coïncide avec les données expérimentales. ISHIDA (6) compare les valeurs de x et de δ au point critique, calculées et mesurées, pour l'ammoniaque liquide avec une dizaine d'hydrocarbures et conclut que ces valeurs coïncident assez bien si l'on suppose que les molécules de l'ammoniaque liquide sont diatomiques. BRUSSET et BONO (2) ont constaté l'existence de systèmes qui, bien qu'ils ne soient pas réguliers au sens théorique, satisfont cependant aux relations critiques indiquées ci-dessus. Ils les ont appelés systèmes quasi normaux.

III. LOIS ET FORMULES EMPIRIQUES

Les systèmes étudiés dans le chapitre précédent présentent, en général, de faibles écarts à l'idéalité et la chaleur de mélange qui en résulte est du même ordre de grandeur que l'agitation thermique moléculaire. L'intérêt de cette étude est de faire comprendre, dans les cas simples où le calcul théorique est possible, la nature et le mécanisme de la déviation de l'idéalité et de montrer le rôle qu'y jouent les différents types d'interaction moléculaire. Cependant l'intérêt pratique de tels systèmes est pour nous assez limité, car ils ne forment, en général, qu'une seule phase, et c'est précisément sur la séparation en deux phases qu'est basée l'extraction par solvant. L'étude théorique de ce dernier phénomène est extrêment difficile, car il est dû, en grande partie, à la formation et à la transformation de groupements moléculaires complexes suivant des mécanismes compliqués et mal connus. Ces groupements moléculaires ont des interactions spécifiques importantes qu'aucune théorie actuelle ne peut expliquer parfaitement.

L'étude qui suit a pour but d'exposer qualitativement ces phénomènes et de présenter les différentes équations empiriques avancées pour traduire les résultats avec leurs domaines de validité.

Associations moléculaires.

Considérons un mélange de N_1 moles de A et de N_2 moles de B. Dans un premier schéma simplifié nous allons supposer que les corps A et B sont monomoléculaires, que leur interaction est assez forte pour conduire à la formation du complexe AB et qu'il y a équilibre chimique entre les trois espèces A, B, AB. Nous supposons maintenant que ce système à trois constituants, reliés par l'équation d'équilibre, est idéal et que la loi de Raoult, appliquée aux concentrations molaires effectives, est valable ($a = x, \gamma = 1$) :

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

Nombre de moles initiales : $N_1 \quad N_2$

Nombre de moles à l'équilibre : $N_A \quad N_B \quad N_{AB}$

avec :

$$N_A = N_1 - N_{AB}$$

$$N_B = N_2 - N_{AB}$$

le nombre total de moles à l'équilibre est : $N = N_1 + N_2 - N_{AB}$. On a donc :

$$a_A = x_A = \frac{N_A}{N} = \frac{N_1 - N_{AB}}{N_1 + N_2 - N_{AB}} \qquad [III, 1]$$

$$a_B = x_B = \frac{N_B}{N} = \frac{N_2 - N_{AB}}{N_1 + N_2 - N_{AB}} \qquad [III, 2]$$

$$a_{AB} = x_{AB} = \frac{N_{AB}}{N} = \frac{N_{AB}}{N_1 + N_2 - N_{AB}} \qquad [III, 3]$$

La loi d'action de masses s'écrit :

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} = \frac{x_{AB}}{x_A x_B} = \frac{N_{AB}(N_1 + N_2 - N_{AB})}{(N_1 - N_{AB})(N_2 - N_{AB})} \qquad [III, 4]$$

Cette relation permet d'éliminer N_{AB} et d'exprimer les activités en fonction des concentrations : $x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$, $x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ et de la constante K qui fait intervenir implicitement la température et qui indique le degré d'association entre A et B.

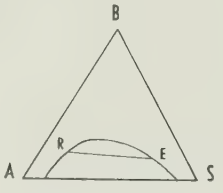
Ce schéma simplifié permet d'expliquer certaines déviations négatives : système acétone-chloroforme avec K = 1,25 (9).

Ce schéma peut être généralisé, en supposant d'une part que les molécules des corps purs sont associées $\alpha A \rightleftharpoons A_\alpha$, $\beta B \rightleftharpoons B_\beta$, d'autre part que ces molécules forment des complexes $A_i B_j$, le tout étant en équilibre. Le raisonnement précédent peut être repris en supposant que la loi de Raoult, appliquée aux concentrations effectives des monomolécules A et B, est valable.

La généralisation aux systèmes de plus de deux constituants est possible, mais les schémas ainsi obtenus sont extrêmement compliqués.

A. G. KASATKIN, S. Z. KAGAN et V. G. TRAKHANOV (5) ont proposé une méthode pour établir empiriquement l'équation de la courbe de distribution $X_{BS} = f(X_{BA})$, X_{BS} et X_{BA} étant les concentrations du soluté B dans l'extrait et dans le raffinat.

On suppose, d'une part, que les molécules de B dans l'extrait sont monomoléculaires et qu'elles sont associées à des degrés différents dans le raffinat, suivant le schéma ci-dessous :



$$2x_1 \rightleftharpoons x_2 \qquad \frac{x_2}{x_1^2} = C_2$$

$$3x_1 \rightleftharpoons x_3 \qquad \frac{x_3}{x_1^3} = C_3 \qquad [III, 5]$$

$$n x_1 \rightleftharpoons x_n \qquad \frac{x_n}{x_1^n} = C_n$$

C_1, C_2 ... C_n étant les constantes d'équilibre dépendant de la température.

La concentration totale du soluté dans le raffinat, exprimée en moles de monomolécules, est :

$$X = x_1 + 2x_2 + 3x_3 + \ldots n x_n$$

soit :

$$X = x_1 + 2C_2 x_1^2 + 3C_3 x_1^3 + \ldots + nC_n x_1^n$$

La courbe de distribution peut se mettre sous la forme :

$$Y = KX \qquad [III, 6]$$

Y : concentration en monomolécules de C dans l'extrait ;
X : concentration en monomolécules de C dans le raffinat ;
K : coefficient de distribution.
Il en résulte :

$$Y = Kx_1 + 2C_2 Kx_1^2 + \ldots + nC_n Kx_1^n$$

soit :

$$Y = Ax_1 + Bx_1^2 + \ldots + Fx_1^n \qquad [III, 7]$$

Les auteurs ont montré que l'intérêt de cette équation est que, pour les systèmes courants d'importance industrielle et dans le domaine de concentrations où ils sont utilisés, n dépasse rarement 4 et a souvent la valeur $n = 3$.

On peut ainsi, partant de la courbe expérimentale de distribution et par réductions successives de puissance, obtenir les constantes A, B ... F. Pour ce faire, on construit la courbe $\frac{Y}{x} = f(x)$ dont l'extrapolation pour $x = 0$ donne la valeur de F, puis on construit la courbe $\left(\frac{Y}{x} - F\right)/x$ que l'on extrapole et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une droite.

Les auteurs ont appliqué cette méthode à trente systèmes connus. Ils ont constaté que la ligne droite obtenue dans la dernière étape peut se briser en deux ou plusieurs segments suivant l'intervalle de concentration, ce qui fait que pour le même système il existe plusieurs équations de la courbe de distribution suivant l'intervalle de concentration.

Cette étude schématisée est une tentative d'explication chimique des équilibres liquide-liquide. En plus de l'idée d'équilibre chimique entre les divers complexes en présence, elle tente d'expliquer chimiquement la nature et la formation de ceux-ci par les caractères plus ou moins électro-positifs ou plus ou moins électro-négatifs des corps en présence et par leurs tendances à agir chimiquement pour former des complexes plus ou moins stables.

Des tentatives d'explication physique de ces phénomènes ont été proposées, mais elles se heurtent aux mêmes difficultés, résultats de l'extrême complexité des phénomènes considérés. Des développements statistiques sur les associations des molécules en polymères de rang élevé sont donnés par Flory (4).

Il est évident qu'il y a une part de vérité dans chacun de ces points de vue et que l'interprétation exacte de ces phénomènes est un compromis entre eux ; mais on voit mal, pour le moment, comment y parvenir.

Intégration de l'équation Gibbs-Duhem.

A défaut d'une explication théorique exacte, on a proposé plusieurs équations donnant log γ en fonction de x et permettant ainsi l'étude des équilibres liquide-liquide. Wohl (8) a fait un excellent exposé synthétique où il a résumé les différentes équations avec leurs domaines de validité. Nous allons les passer en revue, en insistant sur celles qui nous seront utiles par la suite.

Nous avons vu que :

$$\Delta G^E = RT\,(x_1 \operatorname{Ln} \gamma_1 + x_2 \operatorname{Ln} \gamma_2)$$

On pose :

$$Q = \frac{\Delta G^E}{2{,}303\,RT} = x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2 \qquad [III, 8]$$

Il est facile de voir que :

$$\bar{Q}_i = \frac{\partial \Sigma n_i Q}{\partial n_i} = \log \gamma_i \qquad \text{[III, 9]}$$

A l'aide de formules déjà établies [I, 22], [I, 23], nous avons :

$$\log \gamma_i = Q + \frac{\partial Q}{\partial x_i} - \sum_{i=1}^{n} x_i \frac{\partial Q}{\partial x_i} \qquad \text{[III, 10]}$$

$$\log \gamma_n = Q + \sum_{i=1}^{n-1} x_i \frac{\partial Q}{\partial x_i} \qquad \text{[III, 11]}$$

Les équations ainsi obtenues : $\log \gamma = f(x)$, doivent satisfaire à l'équation Gibbs-Duhem :

$$\sum_{i=1}^{n} x_i d \log \gamma_i = 0$$

Wohl propose un développement en série de la fonction Q de la forme :

$$Q = \left[\sum_i q_i x_i\right]\left[\sum_{ij} z_i z_j a_{ij} + \sum_{ijk} z_i z_j z_k a_{ijk} + \ldots\right] \qquad \text{[III, 12]}$$

où q_i est un coefficient empirique :

$$z_i = \frac{q_i x_i}{\Sigma q_i x_i}$$

$i, j, k, \ldots = 1, 2, 3, \ldots n.$

n nombre de constituants.

La puissance du groupement de termes où ce développement s'arrête détermine la famille d'équations qui en résulte par dérivation. On vérifie aisément que ces équations satisfont à l'équation Gibbs-Duhem.

Pour les systèmes binaires ($n = 2$) et se contentant des termes du deuxième degré, si l'on pose :

$$q_1 2a_{12} = A$$

$$q_2 2a_{12} = B$$

on aura :

$$Q = \left(x_1 + \frac{B}{A} x_2\right) A z_1 z_2$$

$$\log \gamma_1 = A z_2^2 \qquad \text{[III, 13]}$$

$$\log \gamma_2 = B z_1^2$$

Si l'on retient les termes du troisième degré, et en posant :

$$q_1 (2a_{12} + 3a_{122}) = A$$

$$q_2 (2a_{12} + 3a_{112}) = B$$

on aura :

$$Q = \left(x_1 + \frac{q_2}{q_1} x_2\right) z_1 z_2 \left[z_1 \frac{q_1}{q_2} B + z_2 A\right]$$

$$\log \gamma_1 = z_2^2 \left[A + 2\left(B \frac{q_1}{q_2} - A\right) z_1\right] \qquad [III, 14]$$

$$\log \gamma_2 = z_1^2 \left[B + 2\left(A \frac{q_2}{q_1} - B\right) z_2\right]$$

Les différentes valeurs données à $\frac{q_2}{q_1}$ déterminent les différentes familles d'équations :

$\frac{q_2}{q_1} = 1$ équations de Margules

$\frac{q_2}{q_1} = \frac{A}{B}$ équations de Van Laar

$\frac{q_2}{q_1} = \frac{V_2}{V_1}$ équations de Scatchard-Hamer

Les équations de Van Laar sont plus limitées dans leurs possibilités que les équations de Margules. Les coefficients d'activité calculées avec les premières ne peuvent changer de signes, ni passer par un maximum ou par un minimum, ce qui restreint leur aptitude à représenter tous les systèmes, alors que c'est possible pour les coefficients calculés avec les équations de Margules. Cependant, cette possibilité reste théorique et l'on constate que les valeurs calculées avec Van Laar coïncident beaucoup mieux avec les valeurs expérimentales que celles calculées avec Margules, en particulier pour les systèmes moyennement dissymétriques où $\frac{A}{B}$ est de l'ordre de 2. Les équations de Scatchard-Hamer sont plus compliquées et font intervenir en plus les concentrations volumétriques. Elles ne sont pas utilisées dans la pratique, mais sont peut-être utiles dans les cas où la dissymétrie est très grande et où $V_1 \gg V_2$.

Pour la suite de notre étude nous utiliserons les équations de Van Laar pour l'étude des équilibres liquide-liquide. Elles s'écrivent, avec des notations légèrement modifiées :

$$\log \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}}{A_{21}} \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \qquad [III, 15]$$

$$\log \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21}}{A_{12}} \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \qquad [III, 16]$$

On remarque que :

$A_{12} = \text{lim. log } \gamma_1$ quand $x_1 \to 0$

$A_{21} = \text{lim. log } \gamma_2$ quand $x_2 \to 0$

Les constantes A_{12} et A_{21} peuvent être calculées à partir des solubilités binaires mutuelles ẋ en écrivant que $a_{12} = a_{11}$ ou $a_{22} = a_{21}$, ce qui donne :

$$\frac{A_{12}}{A_{21}} = \frac{\left(\frac{\dot{x}_{11}}{\dot{x}_{21}} + \frac{\dot{x}_{12}}{\dot{x}_{22}}\right)\left(\log\frac{\dot{x}_{12}}{\dot{x}_{11}} \Big/ \log\frac{\dot{x}_{21}}{\dot{x}_{22}}\right) - 2}{\frac{\dot{x}_{11}}{\dot{x}_{21}} + \frac{\dot{x}_{12}}{\dot{x}_{22}} - 2\frac{\dot{x}_{11}}{\dot{x}_{21}}\frac{\dot{x}_{12}}{\dot{x}_{22}}\left(\log\frac{\dot{x}_{12}}{\dot{x}_{11}} \Big/ \log\frac{\dot{x}_{21}}{\dot{x}_{22}}\right)} \qquad \text{[III, 17]}$$

$$A_{12} = \frac{\log\frac{\dot{x}_{12}}{\dot{x}_{11}}}{1\Big/\left(1+\frac{A_{12}}{A_{21}}\frac{\dot{x}_{11}}{\dot{x}_{21}}\right)^2 - 1\Big/\left(1+\frac{A_{12}}{A_{21}}\frac{\dot{x}_{12}}{\dot{x}_{22}}\right)^2} \qquad \text{[III, 18]}$$

Au point critique $\dot{x}_{11} = \dot{x}_{21}$, $\dot{x}_{12} = \dot{x}_{22}$ et les équations sont indéterminées. En appliquant les relations :

$$\frac{d\ \mathrm{Ln}\ a}{dx} = \frac{d^2\ \mathrm{Ln}\ a}{dx^2} = 0$$

on obtient :

$$\frac{A_{12}}{A_{21}} = \frac{1-\dot{x}_1^2}{2\dot{x}_1 - \dot{x}_1^2} \qquad \text{[III, 19]}$$

$$A_{12} = \frac{5{,}862\,(1-\dot{x}_1)^2}{(2-\dot{x}_1)(1-\dot{x}_1^2)} \qquad \text{[III, 20]}$$

— Pour les systèmes ternaires ($n = 3$), et en se contentant des termes du deuxième degré, si l'on pose :

$$2a_{12}q_1 = A_{12} \qquad 2a_{23}q_2 = A_{23} \qquad 2a_{12}q_2 = A_{21}$$

$$2a_{13}q_1 = A_{13} \qquad 2a_{23}q_3 = A_{32} \qquad 2a_{13}q_3 = A_{31}$$

on remarque en passant que les constantes A sont liées par la relation :

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{A_{12}}{A_{21}} \qquad \frac{q_2}{q_3} = \frac{A_{23}}{A_{32}} \qquad \frac{q_3}{q_1} = \frac{A_{31}}{A_{13}}$$

$$\frac{A_{32}}{A_{23}} = \frac{A_{31}}{A_{13}}\frac{A_{12}}{A_{21}} \qquad \text{[III, 21]}$$

C'est cette relation qui restreint l'application des équations de Van Laar pour les systèmes ternaires. Remarquons que les constantes A sont celles des systèmes binaires pris deux à deux : 1-2, 2-3 et 3-1.

Nous avons alors :

$$Q = \left(x_1 + x_2\frac{A_{21}}{A_{12}} + x_3\frac{A_{31}}{A_{13}}\right)\left(A_{12}z_1z_2 + A_{13}z_1z_3 + A_{32}\frac{A_{13}}{A_{31}}z_2z_3\right)$$

ce qui donne, en remplaçant les z par leurs valeurs :

$$\log\gamma_1 = \frac{x_2^2A_{12}\left(\frac{A_{21}}{A_{12}}\right)^2 + x_3^2A_{13}\left(\frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2 + x_2x_3\frac{A_{21}}{A_{12}}\frac{A_{31}}{A_{13}}\left(A_{12}+A_{13}-A_{32}\frac{A_{13}}{A_{31}}\right)}{\left(x_1 + x_2\frac{A_{21}}{A_{12}} + x_3\frac{A_{31}}{A_{13}}\right)^2} \qquad \text{[III, 22]}$$

$\log\gamma_2$ et $\log\gamma_3$ s'obtiennent par permutations circulaires.

Si l'on pousse le développement de Q jusqu'aux termes du troisième degré, on fait intervenir une constante ternaire C, et le coefficient d'activité Γ ainsi obtenu est donné par :

$$\log \Gamma_1 = \log \gamma_1 - C\omega_1 \qquad [III, 23]$$

avec :

$$\omega = z_2 z_3 (1 - 2 z_1) \qquad [III, 24]$$

$\log \gamma_1$ étant la valeur calculée par les formules au deuxième degré.

Équation de Redlich-Kister.

REDLICH et KISTER (7) ont proposé un développement de la fonction Q, de la forme :

$$Q = x_1 x_2 [B_{12} + C_{12} (x_1 - x_2) + D_{12} (x_1 - x_2)^2 + \ldots] \qquad [III, 25]$$

Ce développement peut d'ailleurs être obtenu à partir de celui de Wohl.

Il en résulte :

$$\log \gamma_1 = x_2^2 [B_{12} + C_{12} (-x_2 + 3 x_1) + \ldots]$$

$$\log \gamma_2 = x_1^2 [B_{12} + C_{12} (x_1 - 3 x_2) + \ldots]$$

Pour un système ternaire, la généralisation est facile ; on a schématiquement :

$$Q = f [x_1, x_2, x_3 ; (x_1 - x_2), (x_2 - x_3), (x_3 - x_1)]$$

Cette représentation s'est révélée assez précieuse pour les corrélations liquide-vapeur. BOBERG (1) a essayé de voir si elle peut être appliquée pour les corrélations liquide-liquide.

A l'aide de cette représentation et pour un système ternaire séparé en deux phases notées ′ et ″, on a :

$$\log \gamma'_i = f' (B_{ij}, C_{ij} \ldots ; x'_i)$$

$$\log \gamma''_i = f' (B_{ij}, C_{ij} \ldots ; x''_i)$$

A l'équilibre, comme $a'_i = a''_i$, nous avons :

$$\log \frac{x'_i}{x''_i} = \log \frac{\gamma''_i}{\gamma'_i} = f_i'' - f'_i = \Phi_i$$

Nous avons ainsi trois équations correspondant aux trois constituants du système ternaire.

La thèse BOBERG montre que cette représentation permet, en retenant seulement les constantes B_{ij} et C_{ij} dont on fait varier les valeurs, de présenter les différents types de diagrammes d'équilibre ternaire. En particulier, elle donne de très bons résultats dans le cas où la région d'immiscibilité est assez réduite. Malheureusement l'intérêt de cette représentation s'arrête là, car la détermination des constantes B_{ij} et C_{ij} à partir des données expérimentales est pénible et demande des calculs par approximations successives. De plus, les constantes B_{ij} et C_{ij} déterminées à partir des équilibres binaires des composants pris deux à deux sont différentes de celles déterminées directement à partir des données ternaires. Cette méthode ne permet donc pas de prévoir les équilibres ternaires à partir des équilibres binaires.

Une fois ces constantes déterminées, la résolution des équations est extrêmement laborieuse.

Boberg propose des schémas-programmes pour faire ce calcul au moyen de machines électroniques. Cependant, si on dispose du temps et du matériel nécessaire pour le faire, ces équations permettent d'établir certaines corrélations pour les sytèmes où l'un des constituants varie dans une série de corps homologues.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux.

Francis (A. W.). — Critical Solution Températures. *Advances chemistry series*, n° 31, A. C. S. Washington D. C. 1961.

Hala (E.), Pick (J.), Fried (V.) et Vilim (O.). — Vapor-Liquid Equilibrium. *Pergamon Press.*

Hildebrand (J. H.) et Scott (R. L.). — The Solubility of Nonelectrolytes. Troisième édition, *Reinhold Publishing Corporation.*

Prigogine (I.). — The Molecular Theory of Solutions, North-Holland. *Publishing Company*, Amsterdam.

Prigogine (I.) et Defay (R.). — Themodynamique Chimique. *Éditions Desoer*, Liège.

Références.

(1) Boberg (T.). — *Thesis, Univ. of Michigan*, 1960, dis. abs. **21**, 323.

(2) Brusset (H.) et Bono (D.). — *C. R. Ac. des Sc.*, 1952, t. 234, n° 17.

(3) Ewell (R. H.), Harrison (J. M.) et Berg (L.). — I. E. C. 36, 1944, 871.

(4) Flory (P. J.). — *J. Chem. Phys.*, 1945, 14, 490.

(5) Kasatrin (A. G.) et Kagan (S. Z.), Trakhanov (V. G.). — Khim. Prom, 1960, n° 6, 50-56.

(6) Ishida (K.). — *Bull. Chem. Res. Inst.* Non Aq. Sol., Tohok Univ., vol. **31**, n° 2, 143.

(7) Redlich (O.) et Kister (A. T.). — I. E. C., 1948, **40**, 345.

(8) Wohl (K.). — *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 1946, **42**, 215.

(9) Zawidski (J. V.). — *Z. Physik. Chem.*, 1908, **35**, 129.

Deuxième partie

APPLICATION A L'ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES SYSTÈMES COMPRENANT DEUX HYDROCARBURES ET UN SOLVANT

IV. PRÉVISION DES ÉQUILIBRES TERNAIRES A PARTIR DES ÉQUILIBRES BINAIRES

Généralités.

Dans la recherche d'un bon solvant pour effectuer une certaine séparation, la détermination des diagrammes d'équilibre est la première étape à effectuer. L'essai systématique de tous les solvants éventuels est indispensable car il n'est pas possible, actuellement du moins, de prévoir le comportement d'un solvant dans un mélange donné à l'aide des caractéristiques des corps purs en présence ; il faut un minimum de données expérimentales pour fixer les idées, en premier lieu, sur les solubilités et la sélectivité du solvant considéré. Cette recherche expérimentale systématique est souvent longue et inefficace car le nombre de solvants possibles est généralement très élevé ; de plus il n'est pas toujours aisé d'obtenir certains solvants en quantités suffisantes pour effectuer des études complètes. Il est donc de première importance de trouver des règles générales permettant de guider cette recherche systématique et d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum de données expérimentales.

Quelques règles qualitatives sont données dans la littérature, en voici les plus importantes applicables au traitement de mélanges d'hydrocarbures :

— en augmentant la température, on augmente en générale la solubilité mais on diminue la sélectivité ;

— l'addition d'un anti-solvant abaisse considérablement la solubilité et fait augmenter, en général, la sélectivité ;

— le remplacement d'un H ou d'un groupe alkyl dans la formule du solvant par un homologue supérieur augmente la solubilité ;

— le rôle joué par les groupements fonctionnels et par leurs places dans la molécule peut guider le choix du solvant. D'après MULLIKAN et WAKEMAN (25), il semble que les solvants possédant un groupe hydroxyl, nitro ou amino, et qui sont miscibles avec les hydrocarbures aromatiques ont tendance à être immiscibles avec les hydrocarbures plus saturés. Il en est de même pour les nitrates et pour les sulfates neutres des alcools.

Il est particulièrement intéressant de pouvoir rattacher l'étude d'un équilibre ternaire à celle des équilibres binaires de ses composants pris deux à deux. L'étude des équilibres binaires est plus facile et plus rapide à réaliser. De plus, on trouve dans la littérature beaucoup plus de données binaires que de données ternaires. De telles données sont indiquées, en particulier, par SEIDELL et LINKE (28) et par DURANDET et GLADEL (7), (9), (12). FRANCIS (13), (14) considère les températures critiques de dissolution (T. C. D.) de deux hydrocarbures avec un solvant et prend leur différence comme une indication sur la sélectivité. Un solvant est d'autant plus sélectif que cette différence est plus grande. Ceci peut servir comme une première indication qualitative, d'autant plus précieuse qu'on trouve dans la littérature beaucoup de données sur les T. C. D. Dans une publication récente, FRANCIS (15), donne les T. C. D. de près de 2 000 solvants avec une gamme très étendue d'hydrocarbures. Malheureusement toutes ces indications qualitatives sont très souvent insuffisantes pour fixer les idées sur la valeur réelle d'un solvant.

Des considérations thermodynamiques ont permis l'élaboration de quelques méthodes de prévision quantitative des équilibres ternaires à partir de données expérimentales simples. Ces méthodes reposent, d'une part sur le fait que tous les systèmes considérés vérifient l'équation GIBBS-DUHEM, et d'autre part, sur le fait que l'activité de tout constituant est la même dans toutes les phases en

équilibre. Parmi les plus importantes, notons une méthode proposée par TREYBAL (32) qui consiste à tracer sur un diagramme ternaire les lignes d'activité constante pour chacun des trois constituants à l'aide des intégrales de l'équation GIBBS-DUHEM. Ces courbes se rencontrent trois par trois aux extrémités des lignes d'équilibre. La détermination de ces points de triple intersection permet donc de tracer et l'isotherme de solubilité et les lignes d'équilibre. Malheureusement, la méthode est extrêmement laborieuse et la détermination des points de triple intersection est particulièrement délicate. Cette méthode générale, théorique, semble donc présenter peu d'intérêt pratique. PENNINGTON et MARWILL (26) ont proposé une méthode semi-empirique qui donne directement la sélectivité à partir des solubilités binaires à l'aide de quelques hypothèses simplificatrices. Le calcul est uniquement applicable au cas des diagrammes ouverts à deux branches. Malheureusement, cette méthode demande des calculs par approximations successives assez longs ne reposant sur aucune justification thermodynamique valable.

La méthode de calcul que nous proposons s'applique au cas des diagrammes ouverts à deux branches ; elle permet d'estimer en une première étape la sélectivité d'un solvant et d'avoir ainsi un critère rapide de comparaison entre solvants, puis, dans une seconde étape, de calculer entièrement et d'une façon simple et précise la courbe de sélectivité à l'aide de quelques hypothèses simplificatrices parfaitement justifiées.

Courbe et coefficient de sélectivité.

Nous ne reviendrons pas sur le système de représentation des équilibres liquide-liquide ternaires au moyen de diagrammes triangulaires. Rappelons seulement qu'un diagramme portant l'isotherme de solubilité et les lignes d'équilibre définit complètement l'équilibre à la température considérée.

Soit donc un système ternaire A-B-S (A et B désignant les hydrocarbures, généralement entièrement miscibles, et S désignant le solvant) qui, à température donnée, se sépare en deux phases en équilibre dans un certain domaine de concentrations, délimité par l'isotherme de solubilité. La phase riche en solvant S est appelée extrait E et la phase pauvre en solvant est appelée raffinat R.

Comme les deux phases sont en équilibre, l'activité de chaque constituant est la même dans les deux phases.

Nous avons par exemple :

$$a_{BE} = a_{BR}$$

soit :

$$\gamma_{BE}\, X_{BE} = \gamma_{BR} X_{BR}$$

d'où :

$$\frac{\gamma_{BE}}{\gamma_{BR}} = \frac{X_{BR}}{X_{BE}} \qquad [IV, 1]$$

Dans les cas qui nous intéressent, l'isotherme de solubilité peut être, soit du type fermé (I) à une branche (fig. 3) si la température du système est comprise entre les températures critiques de dissolution des binaires A-S et B-S, soit du type ouvert (II) à deux branches (fig. 4) si elle leur est inférieure.

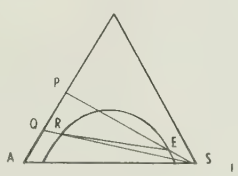


FIG. 3.

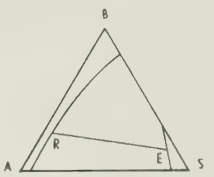


FIG. 4.

X_{ij} désignant la concentration du constituant i dans la phase riche en j, on définit le coefficient de sélectivité β par la relation :

$$\frac{X_{BR}}{X_{AR}}\,\beta = \frac{X_{BE}}{X_{AE}} \qquad [IV, 2]$$

Désignons par x et y les concentrations en B dans le raffinat et dans l'extrait débarrassés de solvant, c'est-à-dire :

$$x = \frac{X_{BR}}{X_{BR} + X_{AR}} \qquad [IV, 3]$$

$$y = \frac{X_{BE}}{X_{BE} + X_{AE}} \qquad [IV, 4]$$

La courbe $y = f(x)$ s'appelle courbe de sélectivité. Elle a pour équation :

$$y = \frac{\beta x}{1 + (\beta - 1)x} \qquad [IV, 5]$$

soit :

$$\beta = \frac{y}{1-y} \frac{1-x}{x} \qquad [IV, 6]$$

Un solvant est d'autant plus sélectif que β est grand.

Pour les systèmes du type fermé (I), la courbe de sélectivité a, en général, la forme indiquée sur la figure 5. Elle part de l'origine et se situe au-dessus de la première bissectrice qu'elle rencontre de nouveau au point P correspondant au point critique ternaire (plait point) où la composition des deux phases est identique ($\beta = 1$). Pour ces systèmes la valeur de β varie avec x.

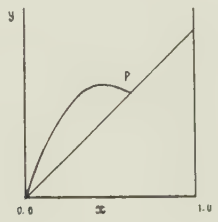


FIG. 5.

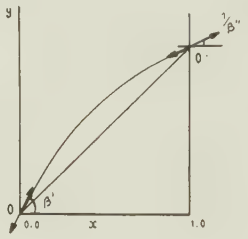


FIG. 6.

Pour les systèmes du type ouvert (II), elle peut avoir la forme indiquée sur la figure 6. Elle part de l'origine et se situe au-dessus de la première bissectrice qu'elle rencontre à nouveau en O' [1.1]. L'expérience montre que pour la grande majorité de tels systèmes, β garde sensiblement une valeur constante indépendante de x.

La pente, en un point de la courbe de sélectivité, est donnée par :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\beta + \frac{d\beta}{dx}(1-x)x}{[1 + (\beta - 1)x]^2} \qquad [IV, 7]$$

Nous voyons qu'en toute rigueur, pour les systèmes du type ouvert [II], les pentes en O et en O' ont les valeurs suivantes :

Pour $x = 0$:

$$\frac{dy}{dx} = \beta(0) = \beta' \qquad [IV, 8]$$

Pour $x = 1$:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\beta(1)} = \frac{1}{\beta''} \qquad [IV, 9]$$

Dans la mesure où l'on peut considérer β comme constante, c'est-à-dire $\frac{d\beta}{dx} = 0$, la pente aura la valeur :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\beta}{[1 + (\beta - 1)x]^2} \qquad [IV, 10]$$

Ainsi, pour chaque point expérimental, x et β sont connus. On peut alors calculer la pente de la tangente à la courbe de sélectivité en ce point à l'aide de [IV, 10], ce qui permet de mieux tracer celle-ci et d'éliminer les points expérimentaux qui sont manifestement faux.

Signalons enfin que la connaissance de la courbe de sélectivité seule ne suffit pas pour définir l'équilibre. Il faut lui joindre l'isotherme de solubilité.

Dans ce qui suit, nous considérons principalement les systèmes dont l'isotherme est du type ouvert (II) à deux branches.

Rappel des formules de Van Laar.

Soit un système ternaire A-B-S du type ouvert (II). Nous supposons que le mélange A-B est idéal. Pour les systèmes étudiés dans la partie expérimentale de cette étude, A désignera le *n*-heptane et B désignera le méthylcyclohexane. Les travaux de H. A. Beaty et G. Calingaert (2) ont montré que cette approximation était valable aux erreurs des expériences près. Dans les autres cas elle est justifiée dans la mesure où les résultats des calculs qui en résultent coïncident assez bien avec les données expérimentales.

Nous avons vu, au chapitre III, que les équations de Van Laar convenaient le mieux à l'étude des équilibres liquide-liquide. Nous les rappelons ici avec les nouvelles notations :

— le système A-B étant supposé idéal, nous avons :

$$\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = 1$$

$$A_{AB} = A_{BA} = 0 \qquad [IV, 11]$$

$$\frac{A_{AB}}{A_{BA}} = 1$$

— pour les systèmes A-S et B-S, nous avons :

$$\log \gamma_A = \frac{A_{AS}}{\left(1 + \frac{A_{AS}}{A_{SA}} \frac{X_A}{X_S}\right)^2} \qquad [IV, 12]$$

$$\log \gamma_S = \frac{A_{SA}}{\left(1 + \frac{A_{SA}}{A_{AS}} \frac{X_S}{X_A}\right)^2} \qquad [IV, 13]$$

Nous obtenons les valeurs correspondant au système B-S en remplaçant A par B dans ces formules.

Nous introduisons les notations suivantes :

$$\begin{aligned} a &= \dot{x}_{AS} = \dot{x}_{AE} \text{ dans le système binaire A-S} \\ c &= \dot{x}_{AA} = \dot{x}_{AR} \text{ dans le système binaire A-S} \\ b &= \dot{x}_{BS} = \dot{x}_{BE} \text{ dans le système binaire B-S} \\ d &= \dot{x}_{BB} = \dot{x}_{BR} \text{ dans le système binaire B-S} \end{aligned} \qquad [IV, 14]$$

Les constantes A sont données par :

$$\frac{A_{AS}}{A_{SA}} = \frac{\left(\frac{c}{1-c} + \frac{a}{1-a}\right)\left(\log \frac{a}{c} \Big/ \log \frac{1-c}{1-a}\right) - 2}{\frac{c}{1-c} + \frac{a}{1-a} - 2\,\frac{c}{1-c}\,\frac{a}{1-a}\left(\log \frac{a}{c} \Big/ \log \frac{1-c}{1-a}\right)} \qquad [IV, 15]$$

$$A_{AS} = \frac{\log \frac{a}{c}}{1\Big/\left(1 + \frac{A_{AS}}{A_{SA}}\,\frac{c}{1-c}\right)^2 - 1\Big/\left(1 + \frac{A_{AS}}{A_{SA}}\,\frac{a}{1-a}\right)^2} \qquad [IV, 16]$$

$$\frac{A_{BS}}{A_{SB}} = \frac{\left(\frac{d}{1-d} + \frac{b}{1-b}\right)\left(\log \frac{b}{d} \Big/ \log \frac{1-d}{1-b}\right) - 2}{\frac{d}{1-d} + \frac{b}{1-b} - 2\,\frac{d}{1-d}\,\frac{b}{1-b}\left(\log \frac{b}{d} \Big/ \log \frac{1-d}{1-b}\right)} \qquad [IV, 17]$$

$$A_{BS} = \frac{\log \frac{b}{d}}{1\Big/\left(1 + \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\,\frac{d}{1-d}\right)^2 - 1\Big/\left(1 + \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\,\frac{b}{1-b}\right)^2} \qquad [IV, 18]$$

Dans le cas particulier où la température du système est la température critique du binaire B-S, nous avons $b = d$ et les relations [IV, 17] [IV, 18] sont indéterminées. L'application des relations [II, 26] nous donne :

$$\frac{A_{BS}}{A_{SB}} = \frac{1 - b^2}{b\,(2 - b)} \qquad [IV, 19]$$

$$A_{BS} = \frac{5{,}862\,(1-b)^2}{(2-b)^2\,(1-b^2)} \qquad [IV, 20]$$

— Pour le système ternaire, nous avons :

$$\log \gamma_A = \frac{X_S^2 A_{AS}\left(\frac{A_{SA}}{A_{AS}}\right)^2 + X_B^2 A_{AB}\left(\frac{A_{BA}}{A_{AB}}\right)^2 + X_S x_B \frac{A_{SA}}{A_{AS}}\frac{A_{BA}}{A_{AB}}\left(A_{AS} + A_{AB} - A_{BS}\frac{A_{AB}}{A_{BA}}\right)}{\left(X_A + X_S\frac{A_{SA}}{A_{AS}} + x_B\frac{A_{BA}}{A_{AB}}\right)^2} \qquad [IV, 21]$$

$\log \gamma_B$ et $\log \gamma_S$ s'obtiennent par permutations circulaires. Les constantes A sont celles des systèmes binaires correspondants.

Tangentes aux extrémités de la courbe de sélectivité.

Nous avons vu, que la pente de la tangente en O (0,0) à la courbe de sélectivité est $\beta' = \beta\ (0)$ et en O' (1,1) est $1/\beta'' = 1/\beta\ (1)$. Nous allons calculer β' et β'' en fonction des solubilités binaires.

Si $X_B \rightarrow 0$:

$$x \rightarrow 0 \qquad y \rightarrow 0 \qquad \beta \rightarrow \beta' = \beta\ (0)$$
$$\gamma_A \rightarrow \gamma'_A \qquad \gamma_B \rightarrow \gamma'_B$$

γ'_A et γ'_B s'obtiennent en faisant $X_B = 0$ dans les équations [IV, 21] correspondantes. Il vient :

$$\log \gamma'_A = \frac{A_{AS}}{\left(1 + \frac{A_{AS}}{A_{SA}} \frac{\dot{x}_A}{\dot{x}_B}\right)^2} \qquad [IV, 22]$$

$$\log \gamma'_B = A_{BS} \frac{1 + \frac{\dot{x}_A}{\dot{x}_S} \frac{A_{BS}}{A_{SB}} \left(1 - \frac{A_{SA}}{A_{SB}}\right)}{\left(1 + \frac{\dot{x}_A}{\dot{x}_S} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2} \qquad [IV, 23]$$

On remarque que $\log \gamma'_A$ a la même valeur que celle du binaire A-S, ce qui était à prévoir. $\log \gamma'_B$ est la valeur limite de $\log \gamma_B$ quand $X_B \rightarrow 0$.

Le coefficient de sélectivité est donné par :

$$\beta = \frac{X_{AA}}{X_{AS}} \frac{X_{BS}}{X_{BA}} = \frac{X_{AA}}{X_{AS}} \frac{\gamma_{BA}}{\gamma_{BS}}$$

D'où l'on tire, pour $X_B = 0$

$$\beta' = \frac{c}{a} \frac{\gamma'_{BA}}{\gamma'_{BS}} \qquad [IV, 24]$$

De même, si $X_A \rightarrow 0$

$$x \rightarrow 1 \qquad y \rightarrow 1 \qquad \beta \rightarrow \beta'' = \beta\,(1)$$
$$\gamma_A \rightarrow \gamma_A'' \qquad \gamma_B \rightarrow \gamma''_B$$

$$\log \gamma''_B = \frac{A_{BS}}{\left(1 + \frac{\dot{x}_B}{\dot{x}_S} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2} \qquad [IV, 25]$$

$$\log \gamma''_A = A_{AB} \frac{1 + \frac{\dot{x}_B}{\dot{x}_S} \frac{A_{AS}}{A_{SA}} \left(1 - \frac{A_{BS}}{A_{AS}}\right)}{\left(1 + \frac{\dot{x}_B}{\dot{x}_S} \frac{A_{AS}}{A_{SA}}\right)^2} \qquad [IV, 26]$$

β'' est donné par :

$$\beta'' = \frac{b}{d} \frac{\gamma''_{AS}}{\gamma''_{AB}} \qquad [IV, 27]$$

Ainsi, à partir des données binaires seulement (a, b, c, d), nous calculons les constantes A, puis les

valeurs de γ' et γ'', ce qui donne les valeurs de β' et β''. Nous avons ainsi les tangentes aux deux extrémités de la courbe de sélectivité, ce qui permet d'apprécier sa forme (qu'un point expérimental pourrait éventuellement préciser) et d'estimer ainsi la sélectivité du solvant. Ceci permet surtout de confronter les différents solvants entre eux en comparant les pentes aux extrémités. C'est là un critère de comparaison rapide et pratique dont nous avons vérifié l'efficacité sur une vingtaine d'exemples que nous verrons plus loin.

Calcul de la courbe de sélectivité.

En plus des hypothèses précédentes (isotherme du type ouvert, mélange binaire A-B idéal) nous assimilons les deux branches de l'isotherme à des segments de droites. L'expérience montre, que, en général, cette hypothèse est une bonne approximation. Elle est pratiquement toujours vérifiée pour la branche extrait. La branche raffinat se courbe de plus en plus si la température du système tend vers la température critique de dissolution du mélange B-S (celle-ci étant inférieure à celle du mélange A-S). Cependant les calculs faits dans de tels cas, et en particulier dans un cas extrême où l'isotherme est tangent au côté B-S du triangle (voir plus loin l'exemple *n*-heptane — toluène — NH_3 à — 7,5° C) montrent qu'au moyen d'une approximation supplémentaire, le calcul conduit à des résultats encore valables.

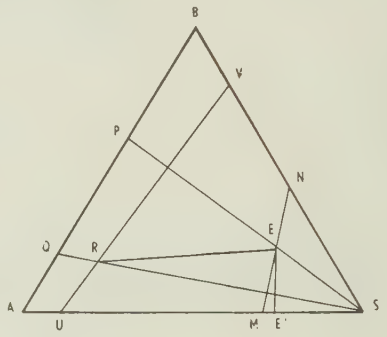


FIG. 7.

En prenant le côté du triangle égal à l'unité, nous avons (fig. 7) :

$$\overline{AQ} = x \qquad \overline{AP} = y$$

$$\overline{MS} = a \qquad \overline{NS} = b$$

$$\overline{US} = c \qquad \overline{VS} = d$$

Soit un point E de la branche extrait, E' sa projection sur AS.

Nous avons :

$$a = \overline{MS} = \overline{ME'} + \overline{E'S} = \overline{EE'} \,(\text{cotg}\, \widehat{EMS} + \text{cotg}\, \widehat{ESM})$$

or :

$$\text{cotg}\, \widehat{EMS} = \frac{2a - b}{b\sqrt{3}}$$

$$\text{cotg}\, \widehat{ESM} = \frac{2 - y}{y\sqrt{3}}$$

d'où l'on tire :

$$\overline{EE'} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{aby}{b - (b - a)y}$$

Or, $\overline{EE'}$ est proportionnel à la concentration X_{BE} de B dans l'extrait, le coefficient de proportionnalité étant précisément $\frac{\sqrt{3}}{2}$.

Des calculs analogues nous donnent X_{AE} et X_{SE} :

$$X_{BE} = \frac{aby}{b - (b - a)\,y}$$

$$X_{AE} = \frac{ab\,(1 - y)}{b - (b - a)\,y} \qquad [IV, 28]$$

$$X_{SE} = \frac{b\,(1 - a) - y\,(b - a)}{b - (b - a)\,y}$$

Des relations analogues donnent les concentrations dans le raffinat :

$$X_{BR} = \frac{cdx}{d - (d - c)\,x}$$

$$X_{AR} = \frac{cd\,(1 - x)}{d - (d - c)\,x} \qquad [IV, 29]$$

$$X_{SR} = \frac{d\,(1 - c) - x\,(d - c)}{d - (d - c)\,x}$$

Le mélange A-B étant idéal, nous avons :

$$A_{AB} = A_{BA} = 0$$

$$\frac{A_{AB}}{A_{BA}} = 1$$

L'équation [IV, 21], relative à $\log \gamma_B$ devient alors :

$$\log \gamma_B = A_{BS} \frac{1 + \dfrac{X_A}{X_S}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}\left(1 - \dfrac{A_{SA}}{A_{SB}}\right)}{\left(1 + \dfrac{X_A + X_B}{X_S}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2} \qquad [IV, 30]$$

Pour un point de la phase extrait, nous avons, d'après [IV, 28] :

$$\frac{X_{AE}}{X_{SE}} = \frac{ab\,(1 - y)}{b\,(1 - a)\,(1 - y) + ay\,(1 - b)} = \frac{1 - y}{\dfrac{1 - a}{a}\,(1 - y) + \dfrac{1 - b}{b}\,y}$$

$$\frac{X_{AE} + X_{BE}}{X_{SE}} = \frac{ab}{b\,(1 - a)\,(1 - y) + ay\,(1 - b)} = \frac{1}{\dfrac{1 - a}{a}\,(1 - y) + \dfrac{1 - b}{b}\,y}$$

[IV, 30] s'écrit alors :

$$\log \gamma_{BE} = A_{BS} \frac{1 + \dfrac{1 - y}{\dfrac{1 - a}{a}\,(1 - y) + \dfrac{1 - b}{b}\,y}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}\left(1 - \dfrac{A_{SA}}{A_{SB}}\right)}{\left(1 + \dfrac{1}{\dfrac{1 - a}{a}\,(1 - y) + \dfrac{1 - b}{b}\,y}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2}$$

soit :

$$\log \gamma_{BE} = A_{BS}\left[\frac{1-a}{a}(1-y)+\frac{1-b}{b}y\right]\frac{\frac{1-a}{a}(1-y)+\frac{1-b}{b}y+(1-y)\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\left(1-\frac{A_{SA}}{A_{SB}}\right)}{\left(\frac{1-a}{a}(1-y)+\frac{1-b}{b}y+\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2} \qquad [IV, 31]$$

Or, nous avons montré [IV, 23] et [IV, 25] que :

pour $y = 0$ $$\log \gamma_{BE} = \log \gamma'_{BE} = A_{BS}\frac{1+\frac{a}{1-a}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\left(1-\frac{A_{SA}}{A_{SB}}\right)}{\left(1+\frac{a}{1-a}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2}$$

pour $y = 1$ $$\log \gamma_{BE} = \log \gamma''_{BE} = \frac{A_{BS}}{\left(1+\frac{b}{1-b}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2}$$

L'équation [IV, 31] devient alors :

$$\log \gamma_{BE} = \left[\frac{1-a}{a}(1-y)+\frac{1-b}{b}y\right]\left[\frac{1-a}{a}(1-y)\log \gamma'_{BE}K_1^2+\frac{1-b}{b}y\log \gamma''_{BE}K_2^2\right] \qquad [IV, 32]$$

avec :

$$K_1 = \frac{1+\frac{a}{1-a}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{\frac{1-a}{a}(1-y)+\frac{1-b}{b}y+\frac{A_{BS}}{A_{SB}}}$$

$$K_2 = \frac{1+\frac{b}{1-b}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{\frac{1-a}{a}(1-y)+\frac{1-b}{b}y+\frac{A_{BS}}{A_{SB}}}$$

Or, le dénominateur commun K_1 et K_2 peut s'écrire, en y ajoutant retranchant $\left(y\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)$, sous la forme :

$$(1-y)\left(\frac{1-a}{a}+\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)+y\left(\frac{1-b}{b}+\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)=\frac{1-a}{a}(1-y)\left(1+\frac{a}{1-a}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)+\frac{1-b}{b}y\left(1+\frac{b}{1-b}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)$$

En posant :

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{1+\frac{a}{1-a}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{1+\frac{b}{1-b}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}} \qquad [IV, 33]$$

L'équation [IV, 32] devient :

$$\log \gamma_{BE} = \frac{\frac{1-a}{a}(1-y)+\frac{1-b}{b}y}{\left[\frac{1-a}{a}(1-y)K+\frac{1-b}{b}y\right]^2}\left[\frac{1-a}{a}(1-y)K^2\log \gamma'_{BE}+\frac{1-b}{b}y\log \gamma''_{BE}\right] \qquad [IV, 34]$$

Un calcul analogue donne, pour la branche raffinat :

$$\log \gamma_{BR} = \frac{\frac{1-c}{c}(1-x) + \frac{1-d}{d}x}{\left[\frac{1-c}{c}(1-x)\,L + \frac{1-d}{d}x\right]^2}\left[\frac{1-c}{c}(1-x)\,L^2 \log \gamma'_{BR} + \frac{1-d}{d}x \log \gamma''_{BR}\right] \qquad [IV, 35]$$

avec :

$$L = \frac{1 + \frac{c}{1-c}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{1 + \frac{d}{1-d}\frac{A_{BS}}{A_{SB}}} \qquad [IV, 36]$$

Ainsi donc, à partir des solubilités binaires seulement (a, b, c, d), on calcule les constantes A de Van Laar, puis les valeurs limites de log γ, ce qui permet de calculer β' et β'' et d'estimer la sélecti vité du solvant comme cela a été indiqué plus haut. Pour calculer le diagramme ternaire, on calcule X_{BE} et X_{BR} par [IV, 28] et [IV, 29] et log γ_{BE} et log γ_{BR} avec [IV, 34] et [IV, 35] à l'aide des variables auxiliaires x et y, ce qui pe met de calculer les activités $a_{BE} = \gamma_{BE} X_{BE}$ et $a_{BE} = \gamma_{BR} X_{BR}$.

On trace ensuite les courbes $a_{BE}(y)$ et $a_{BR}(x)$. On peut alors tracer la courbe de sélectivité par une construction graphique simple illustrée par la figure 8. Pour une même valeur $a = a_{BE} = a_{BR}$, nous avons les valeurs de x et y correspondant à une ligne d'équilibre. La valeur de y est rapportée à la verticale de x à l'aide de la première bissectrice, ce qui place le point M de la courbe de sélectivité.

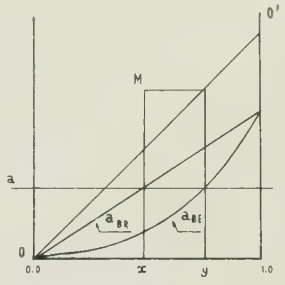


FIG. 8.

Remarquons que les courbes $X_{BE}(y)$ et $X_{BR}(x)$ données par [IV, 28] et [IV, 21] sont des morceaux d'hyperboles dont on connaît deux points : l'origine et $X_{BR} = d$ pour $x = 1$ et $X_{BE} = b$ pour $y = 1$.

La courbe $a_{BE} = \gamma_{BE} X_{BE}$ a pour pente à l'origine $a\gamma'_{BE}$.

La courbe $a_{BR} = \gamma_{BR} X_{BR}$ a pour pente à l'origine $c\gamma'_{BR}$.

Les deux courbes se rencontrent de nouveau sur l'axe $x = y = 1$ au point :

$$a_{BR} = d\gamma''_{BR} = a_{BE} = b\gamma''_{BE}$$

Applications.

Nous avons appliqué cette méthode pour une vingtaine d'exemples. En plus des systèmes étudiés dans la partie expérimentale de ce travail et qui se trouvent rassemblés dans le chapitre suivant, un certain nombre de systèmes pris dans la littérature ont été étudiés.

Pour les systèmes de faible sélectivité, comme c'est le cas des systèmes n-heptane-méthylcyclohexane-solvant étudiés au chapitre suivant, la méthode se révèle d'une précision satisfaisante dans cinq cas sur huit : ce sont les systèmes avec les solvants suivants : diéthylsulfoxide, éthyltétraéthylène glycol, dipropylène glycol, méthyl phtalate et aniline. On trouvera ces courbes au chapitre suivant, groupées avec les graphiques donnant les résultats expérimentaux. Nous reproduisons ici (fig. 9) l'exemple du système n-heptane-méthylcyclohexane-méthyl phtalate à 20° C à titre d'illustration.

Dans les trois autres cas, c'est-à-dire avec les solvants : éthyltriéthylène glycol, alcool dioxannique et alcool cinnamique, le calcul donne une sélectivité plus grande que celle donnée par l'expérience. La correction ternaire indiquée au paragraphe suivant permet de la réajuster d'une façon très satisfaisante.

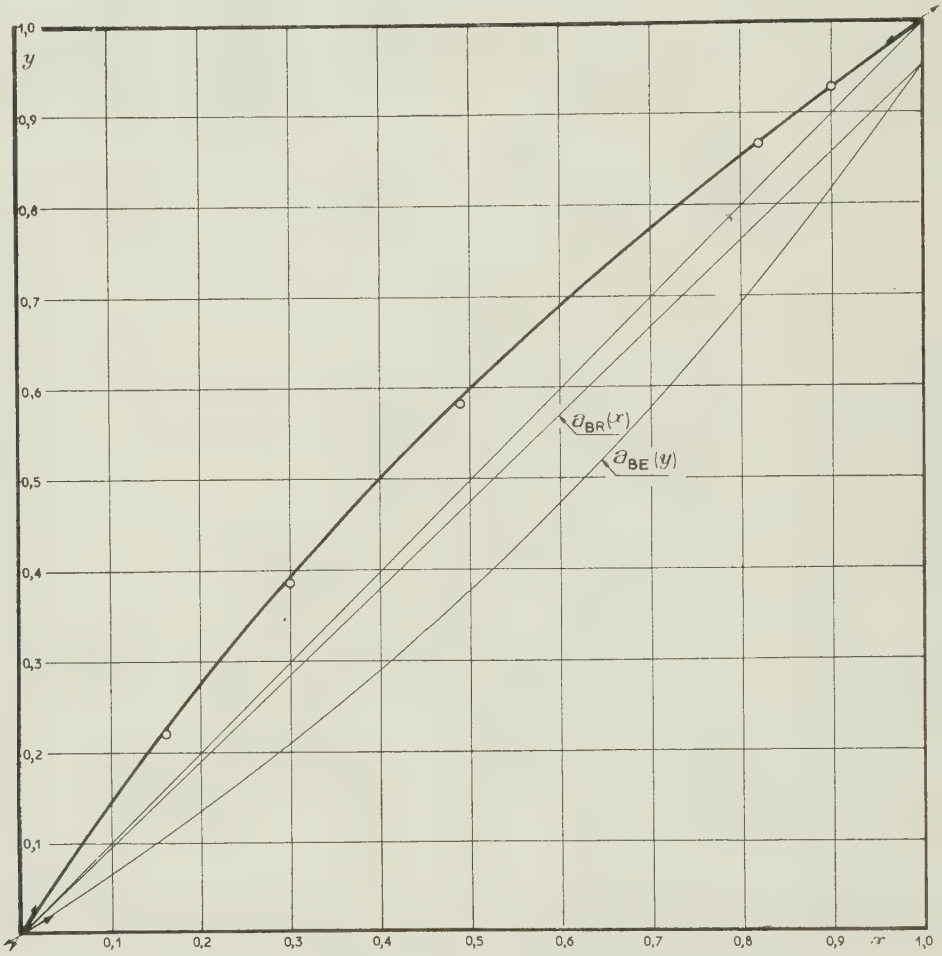


FIG. 9. — Système n-C_7-MCH-méthyl phtalate à 30° C.

——— courbe de sélectivité calculée.

o points expérimentaux.

Pour les systèmes de grande sélectivité pris dans la littérature, tels que paraffines-aromatiques-solvant, la méthode se révèle d'une très grande précision, comme le montre l'exemple du système n-heptane-toluène-ββ′ thiodipropionitrile à 25° C donné par D. A. SKINNER (30) et par DURANDET (5) (fig. 10). Dans le cas du système n C_7-toluène-NH_3 liquide à — 15° C étudié par ISHIDA (21), la courbe calculée diffère un peu de la courbe expérimentale, mais la valeur moyenne de β est sensiblement la même (fig. 11). Ce système représente un des cas les plus extrêmes d'application de cette méthode, car l'approximation faite en admettant que la branche raffinat est une droite est assez gros-

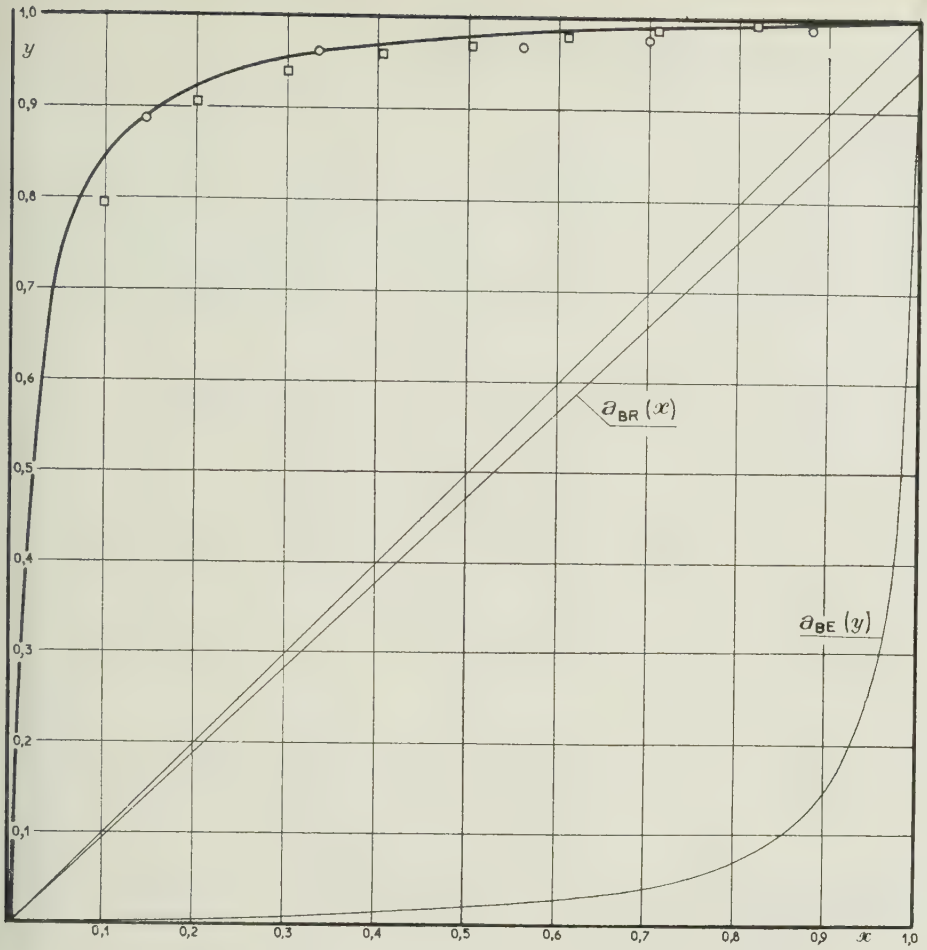


FIG. 10.
Système n-C_7-toluène-$\beta\beta'$ thiodipropionitrite à 25° C.

courbe de sélectivité calculée.
□ points expérimentaux DURANDET.
○ points expérimentaux SKINNER.

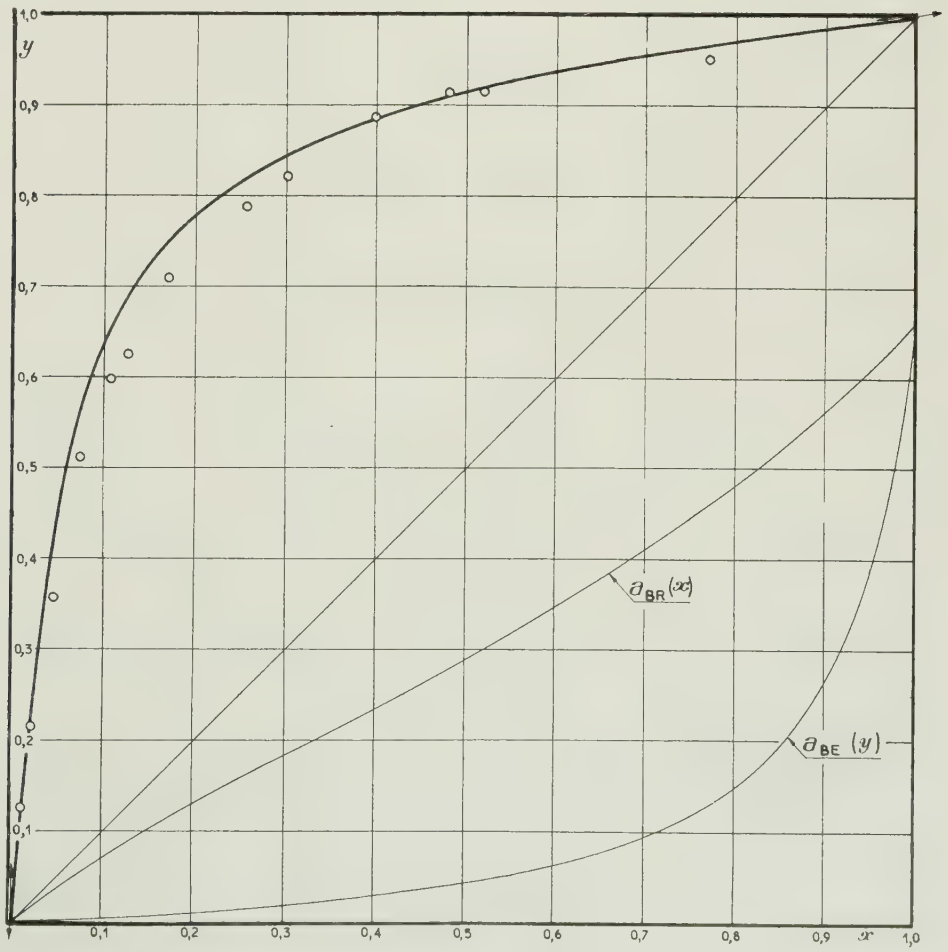


FIG. 11.
Système n-C_7-toluène-NH_3 à 15° C.

courbe de sélectivité calculée.
○ points expérimentaux.

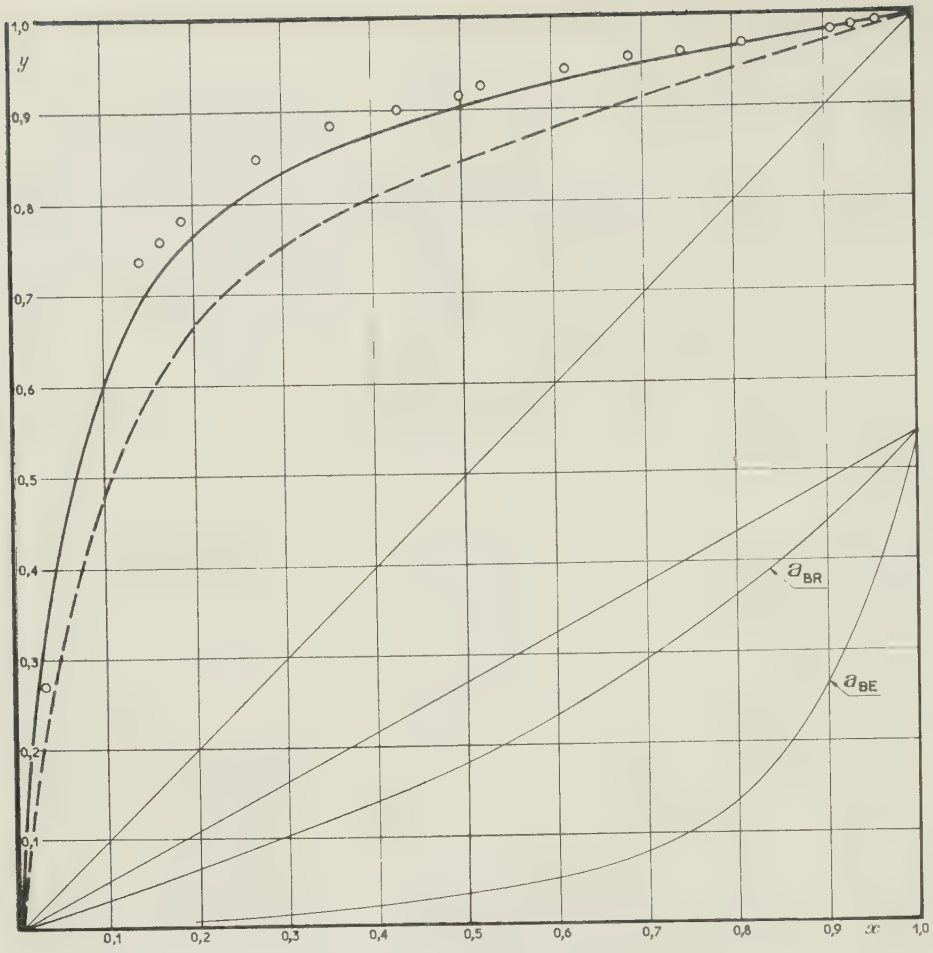


FIG. 12.
Système n-C_7-toluène-NH_3 à — 7,5° C.

courbe de sélectivité calculée.

courbe de sélectivité calculée en supposant a_{BR} linéaire avec x.

o points expérimentaux.

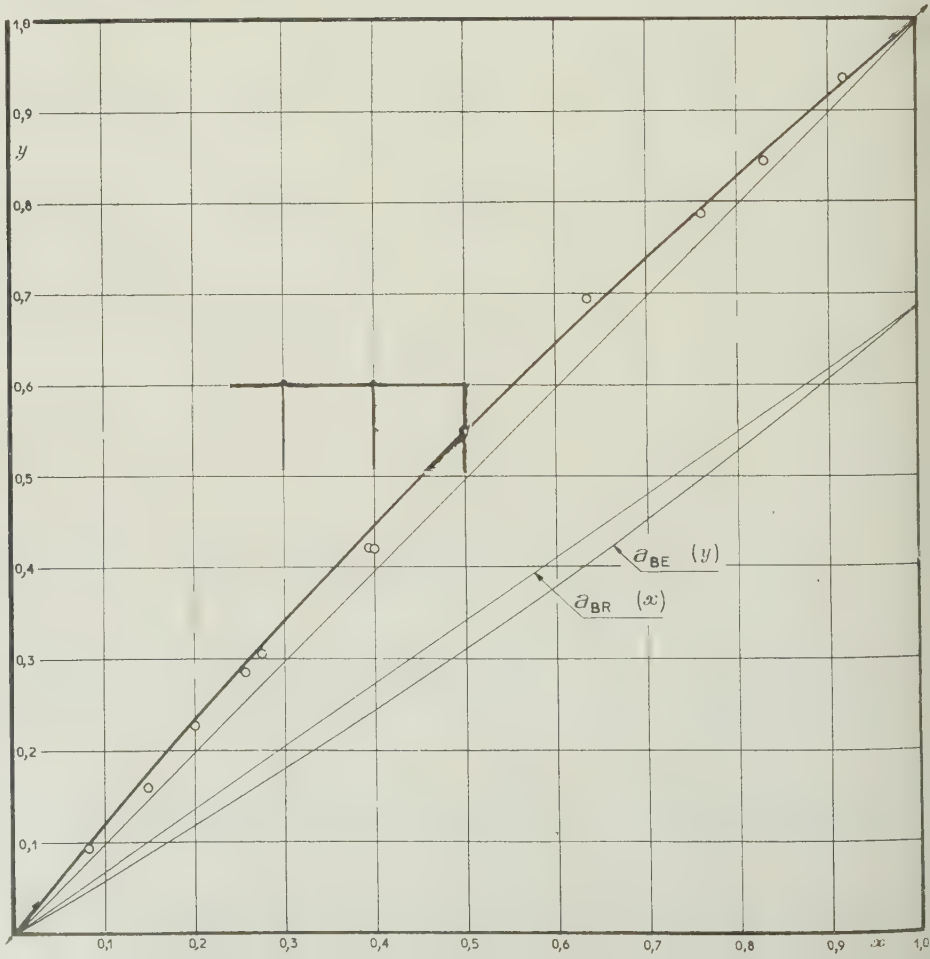


FIG. 13.
Système C_7F_{16}-$C_8F_{16}O$-CCl_4 à 30° C.

courbe de sélectivité calculée.

o points expérimentaux.

sière. Dans le cas limite extrême où la température du système est égale à la température critique d'un binaire, cas du système n-C_7-toluène-NH_3 liquide à — 7,5° C étudié par ISHIDA, cette approximation est manifestement fausse. Cependant, dans tous les systèmes étudiés (une vingtaine) nous avons fait la constatation suivante : l'activité a_{BR} de B dans le raffinat varie d'une façon presque linéaire avec x. En faisant dans le cas présent l'hypothèse que a_{BR} est une fonction linéaire de x, nous obtenons une courbe qui diffère de la courbe expérimentale, mais qui donne une idée de l'ordre de grandeur de la sélectivité (fig. 12).

Nous avons appliqué cette méthode à un système qui ne contient pas d'hydrocarbures, mais des fluorocarbures dont les poids moléculaires sont très élevés : C_7F_{16} — C_8F_{16} — CCl_4 à 30° C, donné par KYLE et REED (22), le résultat obtenu est très satisfaisant bien que la sélectivité de ce système soit une des plus basses rencontrées ($\beta_{moy.} = 1{,}20$) (fig. 13).

Nous donnerons en annexe des exemples d'application, montrant la marche à suivre pour effectuer ces calculs d'une façon systématique. Un calcul préparatoire d'un certain nombre de constantes facilite beaucoup des opérations qui peuvent paraître, à première vue, assez compliquées.

Correction ternaire.

Nous venons de voir que dans certains cas la courbe de sélectivité calculée diffère sensiblement de la courbe expérimentale. Cela tient au fait que l'utilisation des formules de Van Laar du second degré [III, 15], [III, 16], [IV, 21] utilisées pour établir la méthode de calcul proposée est une approximation insuffisante dans les cas considérés. Nous allons donc utiliser les formules [III, 23] dans lesquelles le développement est poussé pour y inclure les termes du troisième degré, ce qui fait intervenir une constante empirique ternaire C. Nous noterons Γ et Γ, l'activité et le coefficient d'activité ainsi calculés, alors que a et γ désignent ceux calculés avec les formules du second degré.

L'équation de VAN LAAR relative au constituant B s'écrit :

$$\log \Gamma_B = \log \gamma_B - C z_S z_A (1 - 2z_B) = \log \gamma_B - C \omega_B \qquad [IV, 37]$$

avec :

$$z_A = \frac{X_A}{X_B + \frac{A_{SB}}{A_{BS}} X_S + X_A}$$

$$z_B = \frac{X_B}{X_B + \frac{A_{SB}}{A_{BS}} X_S + X_A} \qquad [IV, 38]$$

$$z_S = \frac{\frac{A_{SB}}{A_{BS}} X_S}{X_B + \frac{A_{SB}}{A_{BS}} X_S + X_A}$$

ce qui donne :

$$\omega_B = Z_S Z_A (1 - 2Z_B) = \frac{A_{BS}}{A_{SB}} \frac{X_A}{X_S} \frac{1 + \frac{X_A - X_B}{X_S} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{1 + \frac{X_A + X_B}{X_S} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}} \qquad [IV, 39]$$

On remarque que :

si $X_A \to 0$ $\quad \omega_B \to 0$

si $X_A \to 1$ $\quad \omega_{BE} \to \omega'_{BE} = \dfrac{\dfrac{a}{1-a}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}}{\left(1+\dfrac{a}{1-a}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2}$ [IV, 40]

$$\omega_{BR} \to \omega'_{BR} = \frac{\dfrac{c}{1-c}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}}{\left(1+\dfrac{c}{1-c}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2} \qquad [IV, 41]$$

Un calcul simple donne :

$$\omega_{BE} = \omega'_{BE} K^3 \frac{1-a}{a}(1-y)\frac{\left[\dfrac{1-a}{a}(1-y)+\dfrac{1-b}{b}y\right]\left[\dfrac{1-a}{a}(1-y)+\dfrac{1-b}{b}yP\right]}{\left[\dfrac{1-a}{a}(1-y)K+\dfrac{1-b}{b}y\right]^3} \qquad [IV, 42]$$

$$\omega_{BR} = \omega'_{BR} L^3 \frac{1-c}{c}(1-x)\frac{\left[\dfrac{1-c}{c}(1-x)+\dfrac{1-d}{d}x\right]\left[\dfrac{1-c}{c}(1-x)+\dfrac{1-d}{d}xQ\right]}{\left[\dfrac{1-a}{a}(1-x)L+\dfrac{1-d}{d}x\right]^3} \qquad [IV, 43]$$

avec :

$$P = \frac{1-\dfrac{b}{1-b}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}}{1+\dfrac{b}{1-b}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}} \qquad [IV, 44]$$

$$Q = \frac{1-\dfrac{d}{1-d}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}}{1+\dfrac{d}{1-d}\dfrac{A_{BS}}{A_{SB}}} \qquad [IV, 45]$$

K est donné par [IV, 33] et L par [IV, 36].

La connaissance d'un point ternaire bien représentatif du système donne la valeur de la constante C en résolvant l'équation :

$$\mathcal{A}_{BE} = \mathcal{A}_{BR}$$

soit :

$$\log a_{BE} - C\omega_{BE} = \log a_{BR} - C\omega_{BR} \qquad [IV, 46]$$

On peut alors construire les courbes $\mathcal{A}_{BE}(y)$ et $\mathcal{A}_{BR}(x)$ et en déduire la courbe de sélectivité corrigée.

Cette correction, appliquée aux trois cas signalés plus haut, a montré qu'elle est très efficace et donne des résultats d'une grande précision. Nous avons trouvé les valeurs suivantes pour la constante C :

C = — 2 pour le système avec l'éthyltriéthylène glycol ;
C = — 1,95 pour le système avec l'alcool dioxannique ;
C = 0,5 pour le système avec l'alcool cinnamique.

A titre d'exemple, nous reproduisons ici (fig. 14) le graphique relatif à l'équilibre du système n-C_7-MCH-alcool dioxannique à 40° C dont on trouvera les détails des calculs en annexe. Les résultats relatifs aux deux autres systèmes seront donnés au chapitre suivant, groupés avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

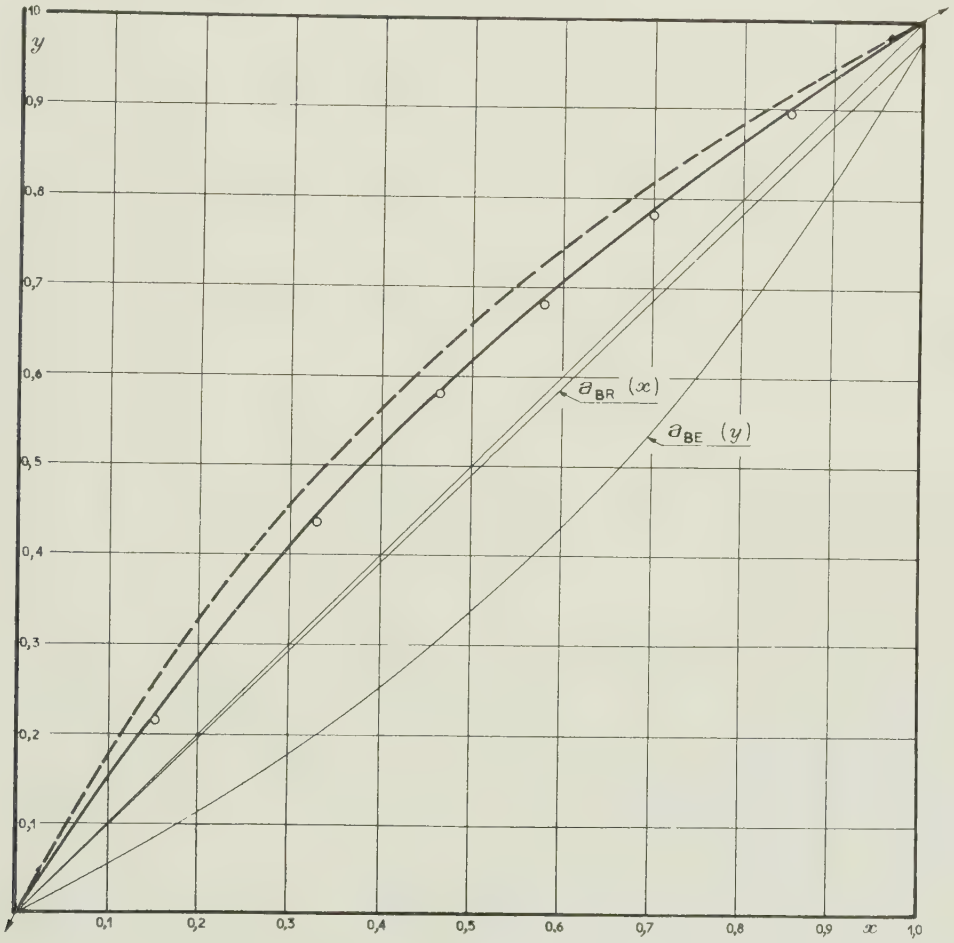


FIG. 14. — Système n-C_7-MCH-alcool dioxannique à 40° C.

----- courbe de sélectivité calculée sans correction ternaire.

o points expérimentaux.

——— courbe de sélectivité calculée avec correction ternaire.

V. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA SÉPARATION PARAFFINES-NAPHTÈNES

Introduction.

Un certain nombre d'équilibres ternaires a été étudié. L'idée de base qui a guidé le choix de ces systèmes est la recherche d'un bon solvant pour séparer les hydrocarbures paraffiniques (P) des hydrocarbures naphténiques (N). Le *n*-heptane a été choisi comme représentant des paraffines et le méthylcyclohexane comme représentant des naphtènes. Ces deux hydrocarbures sont particulièrement difficiles à séparer car leurs propriétés physiques sont très proches et leur mélange peut être considéré comme idéal (2).

Les critères qui entrent en ligne de compte dans le choix d'un solvant sont nombreux : être bon marché, non toxique, non corrosif, sans réactivité chimique vis-à-vis des corps à séparer, facilement récupérable, avoir une densité nettement différente de la densité moyenne des corps à séparer, avoir une faible viscosité et pouvant être facilement stocké. Ces critères sont plus ou moins importants et certains peuvent être négligés suivant les cas. Les deux plus importants à prendre en considération tout d'abord sont, d'une part avoir une solubilité suffisante avec l'un des hydrocarbures à séparer, et, d'autre part, avoir une grande sélectivité. Ces deux critères déterminent les caractéristiques d'efficacité des unités de séparation. On trouvera à ce sujet des renseignements dans Treybal (32) et Alders (1).

Choix des solvants étudiés.

La séparation paraffines-naphtènes projetée étant particulièrement difficile, l'étude systématique de tous les solvants possibles était nécessaire pour choisir celui qui a la sélectivité la plus élevée. Nous avons donc établi la liste des solvants qui, mélangés avec le *n*-heptane et le méthylcyclohexane, dans les conditions expérimentales usuelles, c'est-à-dire à la pression atmosphérique et à une température proche de la température ambiante (0-50° C), se séparent en deux phases. La température est choisie de telle sorte que la solubilité du méthylcyclohexane dans le solvant soit de l'ordre de 20 %. La température ne doit pas être trop élevée car les pertes par évaporation seraient alors trop grandes.

Francis (14) a publié dans *Critical Solution Temperatures* les T. C. D. de 2 000 solvants environ avec un certain nombre d'hydrocarbures, dont le *n*-heptane et le méthylcyclohexane. L'examen de ce livre montre qu'un nombre restreint de solvants, une trentaine, satisfait aux conditions de cette étude. Quatorze d'entre eux ont déjà été étudiés dans le but de séparer les paraffines des naphtènes. Ce sont :

méthanol (17), acétronitrile (17), méthylcellosolve (17), furfurol (17), (26), (16), méthylcarbitol (17), aniline (3), (4), (12), (17), (20), (23), (29), (34), acétonylacétone (17), phénylcellosolve (17), alcool benzilique (7), diméthylformamide (9), γ-valérolactone (24), 2-4-diméthylsulfolane (34), ammoniaque liquide (21), (24), SO_2 liquide (16).

Avant de donner les diagrammes étudiés, notons que d'une façon générale les solubilités des paraffines et des naphtènes avec les solvants sont voisines, ce qui fait que la grande majorité des systèmes étudiés est du type ouvert (II).

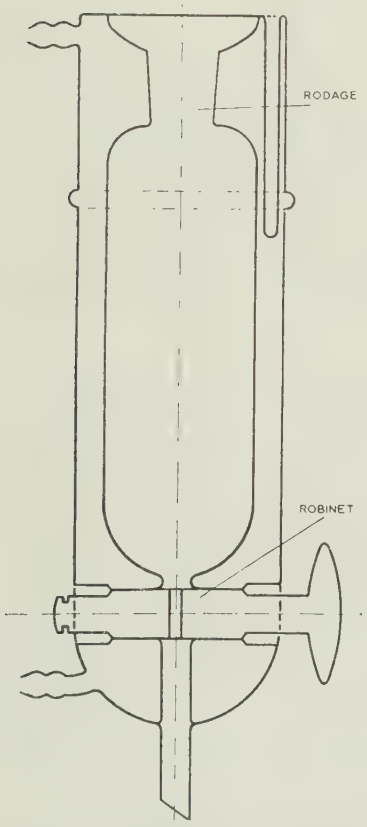


Fig. 15. — Mélangeur décanteur à jaquette thermostatique pour détermination des lignes d'équilibre.

Méthodes de travail.

Nous avons essayé d'obtenir les solvants aussi purs que possible. Ils ont été ensuite soigneusement distillés sous vide et leur pureté a été contrôlée par mesure d'indice de réfraction, de densité, et parfois par spectrométrie infrarouge. Les traces d'eau ont été enlevées par adsorption sur tamis moléculaires 4 A, ce qui était très efficace pour la conservation des produits hygroscopiques.

L'étude des équilibres a été effectuée en deux étapes :

— détermination de l'isotherme de solubilité par la méthode de mesure des volumes de phases qui sera exposée au paragraphe suivant. L'expérience a confirmé que, pour les systèmes du type ouvert (II), les deux branches de l'isotherme sont pratiquement des segments de droites ;

— détermination des lignes d'équilibre suivant une méthode classique : le mélange de la charge et de solvant est fortement agité dans un tube mélangeur-décanteur thermostaté dont on trouvera le schéma ci-contre (fig. 15), puis, quand l'équilibre est atteint, on laisse décanter les deux phases, puis on les sépare. De chacune de ces deux phases le solvant est enlevé. Pour le raffinat qui contient peu de solvant, un lavage avec un grand excès d'eau suffit le plus souvent. Pour l'extrait qui contient une faible proportion d'hydrocarbures,

ceux-ci sont récupérés par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée et par lavage avec un grand excès d'eau. Les traces d'eau, après séchage, sont enlevées par adsorption sur tamis moléculaire 4 A.

Dans chaque cas, des essais préliminaires ont été effectués pour s'assurer de la validité de la méthode suivie, en particulier pour les solvants peu miscibles avec l'eau. Des particularités éventuelles seront données dans l'étude détaillée de chaque solvant.

Les hydrocarbures débarrassés du solvant sont ensuite analysés par mesure de l'indice de réfraction. HERBOLSHEIMER (17) donne la variation de l'indice avec la concentration pour le mélange *n*-heptane-méthylcyclohexane à 20° C sous forme de tableaux très détaillés. Ces valeurs ont été contrôlées et sont partiellement reproduites en annexe. L'analyse des hydrocarbures du raffinat donne x, l'analyse des hydrocarbures de l'extrait donne y, ce qui permet de placer directement le point correspondant de la courbe de sélectivité et de tracer la ligne d'équilibre correspondante sur l'isotherme préalablement déterminé.

Des bilans matière ont été faits dans tous les cas pour contrôler la précision des expériences.

Mesure des solubilités par volumes de phases.

La mesure de la solubilité mutuelle des liquides est à la base de toute étude d'équilibre liquide-liquide. Les méthodes utilisées dans ce but sont malheureusement d'une application délicate et sont parfois d'une précision insuffisante — voir par exemple DURANDET et GLADEL (10). La méthode par tubes scellés est assez longue et sa précision est médiocre pour les faibles concentrations. La méthode par point de trouble est laborieuse car l'observation du trouble est souvent difficile.

Nous allons donner une nouvelle méthode, simple et précise, pour la détermination des solubilités.

Soit un mélange de deux corps purs A et B, représenté par le point M. Il se sépare en deux phases en équilibre E et R suivant la règle du levier (fig. 16).

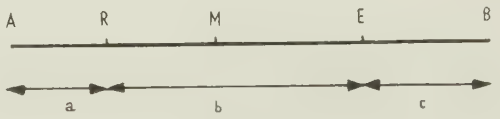


FIG. 16.

Soit :

A : poids du constituant A ;
B : poids du constituant B ;
E : poids de la phase E ;
R : poids de la phase R.

Nous avons :

poids total : $M = A + B = E + R$

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{MR}}{\overline{ME}}$$

$$\frac{E}{E+R} = \frac{E}{M} = \frac{E}{A+B} = \frac{\overline{MR}}{\overline{RE}} = \frac{\overline{AM}}{\overline{RE}} - \frac{\overline{AR}}{\overline{RE}} \qquad [V,1]$$

$$\frac{B}{A} = \frac{M\overline{A}}{\overline{MB}}$$

$$\frac{B}{A+B} = \frac{\overline{MA}}{\overline{MA}+\overline{MB}} = \frac{\overline{MA}}{\overline{AB}} \qquad [V,2]$$

La combinaison de [V, 1] et de [V, 2] donne :

$$\frac{E}{A+B} = \frac{B}{A+B}\frac{\overline{AB}}{\overline{RE}} - \frac{\overline{AR}}{\overline{RE}} \qquad [V,3]$$

Posons :

$$\overline{AB} = 1$$
$$\overline{AR} = a$$
$$\overline{RE} = b$$
$$\overline{EB} = c$$

$$a + b + c = 1$$

Soit d_E et V_E la densité et le volume de la phase E, d et v la densité et le volume du corps pur B, c'est-à-dire :

$$E = V_E\, d_E$$
$$B = v\, d$$

La relation [V, 3] s'écrit alors :

$$\frac{V_E d_E}{A+vd} = \frac{vd}{A+vd}\frac{1}{b} - \frac{a}{b}$$

soit :

$$\boxed{V_E = \frac{d(1-a)}{bd_E}\, v - \frac{aA}{bd_E}} \qquad [V,4]$$

Quelle que soit la composition initiale du mélange M à l'intérieur du domaine de miscibilité partielle (M entre E et R), les compositions des phases E et R sont toujours les mêmes, seul leur rapport varie. En particulier, les densités des phases d_E et d_R sont des constantes. La relation [V, 4] montre qu'il y a une relation linéaire entre V_E et v.

Ainsi, si l'on part du corps pur A dans lequel on verse B jusqu'à l'apparition de deux phases, le volume V_E de la phase qui apparaît est une fonction linéaire de volume v du corps B versé. On peut donc, comme dans la méthode par point de trouble, essayer de déterminer directement celui-ci, mais, de plus, on continue à verser B au-delà de l'apparition de trouble, en quantités déterminées v et on mesure les volumes V_E correspondant à l'équilibre, ce qui permet de tracer la droite $V_E = \alpha v + V_0$. Cette droite rencontre l'axe des abscisses au point $v_0 = \dfrac{aA}{d(1-a)}$ correspondant au point de trouble, d'où la solubilité recherchée de B dans A :

$$\boxed{a = \frac{v_0 d}{A + v_0 d}} \qquad [V,5]$$

Si l'on verse A dans B, nous aurons de la même façon la solubilité de A dans B.

La pente de la droite est $\alpha = \dfrac{d(1-a)}{bd_E}$.

Nous voyons que, connaissant les solubilités a, b et c et mesurant α, nous pouvons calculer la densité de la phase correspondante. Il serait intéressant de comparer les valeurs ainsi obtenues avec les

valeurs calculées à partir des densités de A et B purs en supposant que le volume du mélange est la somme des volumes de A et de B.

Remarquons que :

$$a = \frac{v_0 d}{A + v_0 d} \leqslant \frac{v_0 d}{A}$$

$$\Delta a \leqslant \frac{d}{A} \Delta v_0 \qquad [V,6]$$

Nous voyons que l'erreur sur a résultant de l'erreur sur la détermination du point v_0 est d'autant plus petite que A est plus grand. On est limité dans ce domaine par des considérations d'économie, car on ne dispose pas toujours de certains solvants en grande quantité.

L'appareil utilisé se compose (fig. 17) d'un tube mélangeur-décanteur dans lequel les deux corps sont vigoureusement agités par un agitateur. Ce tube se termine à sa partie inférieure par un tube capillaire gradué au 1/100 cm³ qui se termine à son tour par un petit réservoir, le tout étant entouré d'une jaquette thermostatée permettant de travailler à une température fixe. L'appareil est relié,

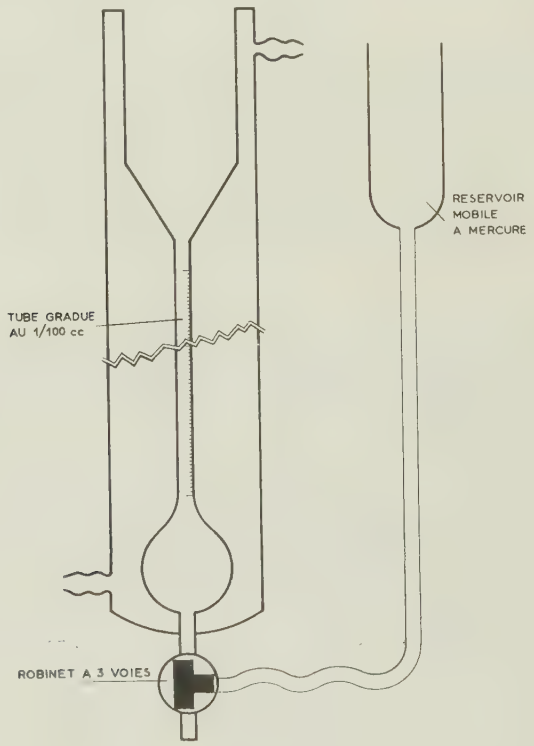


FIG. 17. — Appareil de mesure de solubilités par volumes de phases.

par un robinet à trois voies, à un réservoir mobile de mercure au moyen d'un tuyau souple. Le niveau mobile de mercure permet d'amener la phase qui apparaît et dont on veut mesurer le volume dans le tube gradué. Si c'est la phase lourde qui apparaît, on n'a besoin de baisser le niveau que très peu ; par contre, si c'est la phase légère, il faut descendre le niveau bien bas ; la phase lourde sera emmagasinée dans le réservoir inférieur. Le robinet à trois voies permet de faire communiquer l'appareil avec le réservoir mobile à mercure, ainsi que de vidanger et de nettoyer l'appareil sur place.

Cette méthode est simple et rapide ; on peut faire fonctionner plusieurs appareils à la fois. Elle demande cependant beaucoup de soins, surtout au cours de la décantation, car il faut s'assurer que toute la phase qui apparaît se trouve effectivement dans le tube gradué. Il arrive que de petites gouttelettes restent accrochées aux parois du tube mélangeur-décanteur.

Utilisée couramment depuis un an et demi environ dans les laboratoires de l'*Institut Français du Pétrole*, cette méthode a fait ses preuves et s'est révélée précieuse et très précise. Elle donne couramment les solubilités à 1/1 000 près. Elle a permis, en particulier, de mesurer de très faibles solubilités qui n'étaient pas mesurables autrement. C'est ainsi que nous avons déterminé des solubilités de l'ordre de 0,002 au moyen de droites joignant cinq points rigoureusement alignés. Les appareils utilisés pour les différentes études ont été construits selon le même principe — schématisé par la figure 17 — et comportent quelques modifications mineures afin de les adapter aux particularités de chaque étude. Par exemple, la figure 18 montre un ensemble complet d'appareils employé pour la détermination des équilibres ; on reconnaît d'une part, le tube thermostaté mélangeur-décanteur

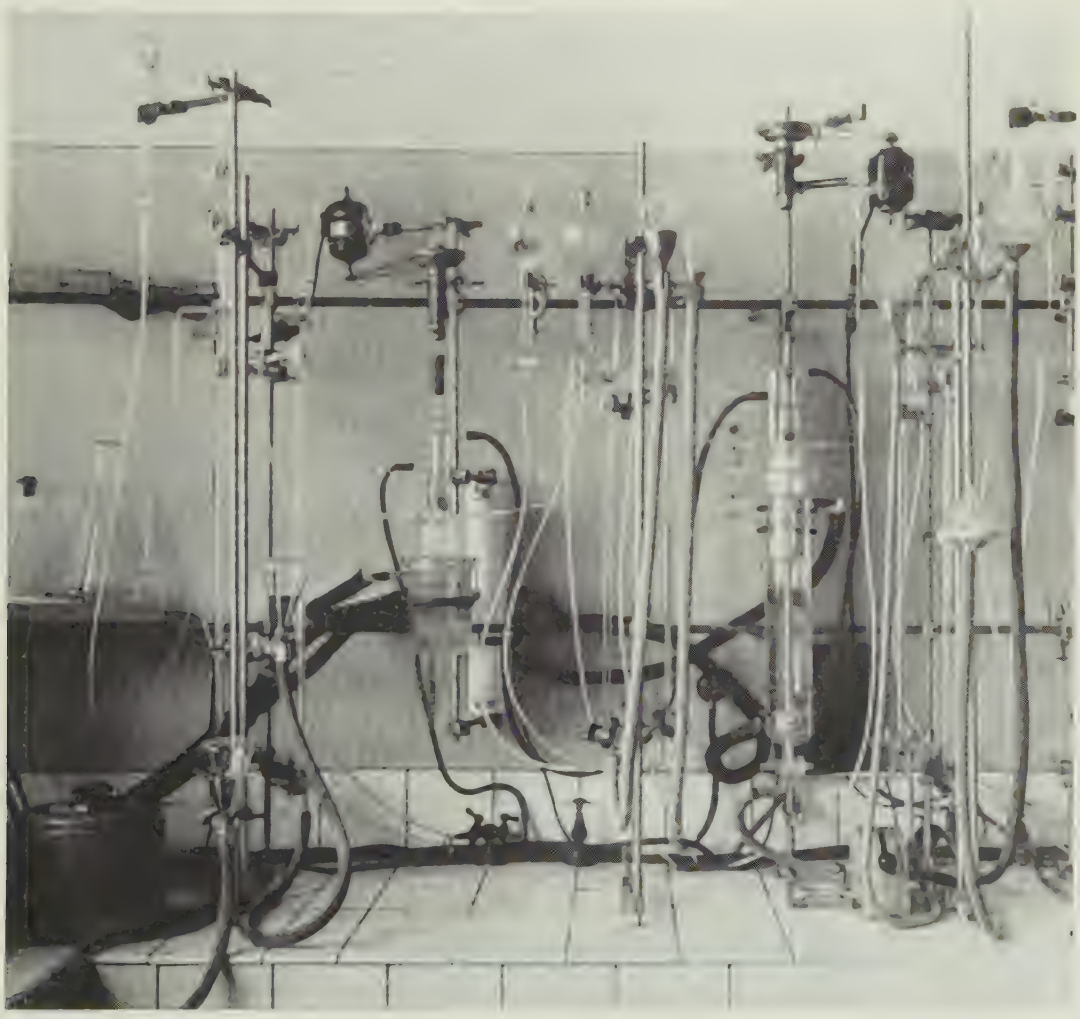


FIG. 18

utilisé pour la détermination des lignes d'équilibres et d'autre part, l'appareil que nous proposons pour étudier les isothermes de solubilité. On remarque que cet appareil est coiffé d'un couvercle assurant une bonne étanchéité et permettant de travailler sous une légère pression. Les opérations peuvent être effectuées sous atmosphère inerte, l'introduction des réactifs se faisant directement à travers le couvercle au moyen des canalisations reliées à des burettes renversées.

On peut également utiliser cette méthode dans la détermination des diagrammes ternaires. En toute rigueur la relation linéaire [V, 4] n'est plus vraie, car d_E et b ne sont plus des constantes du fait que les points E et R se déplacent sur l'isotherme quand on change la composition de la charge. Mais l'expérience a montré que, pour de petites quantités de V (ce qui est le cas dans la pratique, car V ne dépasse pas le volume du tube capillaire qui a 2 cm³), c'est-à-dire au voisinage immédiat du point de trouble, on peut considérer d_E et b comme constantes. La relation [V, 4] reste donc valable et la corrélation est possible, avec la même précision que pour les mélanges binaires.

Systèmes étudiés.

Les systèmes étudiés sont :

1) *n*-heptane-méthylcyclohexane — diéthylsulfoxide	à 20° C
2) *n*-heptane-méthylcyclohexane — éthyltriéthylène glycol	à 20° C
3) *n*-heptane-méthylcyclohexane — éthyltétraéthylène glycol	à 25° C
4) *n*-heptane-méthylcyclohexane — dipropylène glycol	à 25° C
5) *n*-heptane-méthylcyclohexane — alcool phényléthylique	à 20° C
6) *n*-heptane-méthylcyclohexane — alcool tétrahydrofurfurilique	à 20° C
7) *n*-heptane-méthylcyclohexane — alcool dioxannique	à 40° C
8) *n*-heptane-méthylcyclohexane — alcool cinnamique	à 30° C
9) *n*-heptane-méthylcyclohexane — méthyl phtalate	à 20° C
10) *n*-heptane-méthylcyclohexane — aniline	à 25° C

D'autres solvants, tels que l'aldéhyde cinnamique et l'aldéhyde annisique, ont été partiellement étudiés. La mesure des solubilités binaires a permis d'appliquer les méthodes de calcul exposées dans le chapitre IV ; elles ont montré que ces solvants ont une sélectivité très faible ; c'est pourquoi nous avons renoncé à pousser leur étude plus loin. Une famille de corps mérite une mention spéciale, celle des composés fluorés et perfluorés. Alors que les solubilités des hydrocarbures avec les solvants ordinaires diminuent dans l'ordre aromatiques-naphtènes-paraffines, elle varie en sens contraire avec ces composés. Malheureusement nous n'avons pas pu obtenir ces corps à l'état pur.

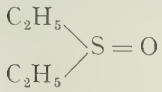
Les caractéristiques des corps purs ont été relevées dans *H. B. of Chemistry* (23), *H. B. of Chemistry and physics* (19) et *H. B. of solvents* (27).

L'heptane utilisé est l'heptane moteur A. S. T. M. (*Philips Petroleum Company*). Le méthylcyclohexane pur provient des établissements *Touzard et Matignon* et a été purifié sur silica gel et tamis moléculaires. La pureté de ces corps a été constamment contrôlée par chromatographie en phase gazeuse :

n-heptane	*lit.* $d_4^{20} = 0{,}6838$	*exp.* $d_4^{20} = 0{,}6830$
	$n_D^{20} = 1{,}3877$	$n_D^{20} = 1{,}3878$
méthylcyclohexane	*lit.* $d_4^{20} = 0{,}7694$	*exp.* $d_4^{20} = 0{,}7712$
	$n_D^{20} = 1{,}4230$	$n_D^{0} = 1{,}4232$

Tous les pourcentages donnés sont des pourcentages en poids.

1. Diéthylsulfoxide (DESO) à 20° C.



Ce produit a été fourni par la *S. N. P. A.*, et purifié par distillation sous vide. Ses caractéristiques mesurées sont :

$$d_4^{20} = 1{,}010$$

$$n_D^{20} = 1{,}4730$$

La littérature ne donne aucune valeur.

Signalons que ce corps a une forte odeur pénétrante très désagréable. Il est miscible à l'eau en toutes proportions.

Les lignes d'équilibre ont été déterminées par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée et par lavage avec grand excès d'eau.

Isotherme à 20° C.

n-C_7 (%)	0,145	0,087	0,045	0	0,984	0
MCH (%)	0	0,139	0,225	0,310	0	0,980
DESO (%)	0,855	0,774	0,730	0,690	0,016	0,020

Lignes d'équilibre a 20° C.

x	0,070	0,259	0,493	0,715	0,890	
y	0,100	0,353	0,586	0,795	0,920	
β	1,47	1,55	1,45	1,53	1,42	$\beta_{moyen} = 1{,}48$

Points calculés par notre méthode.

x	0,100	0,250	0,500	0,650	0,900	
y	0,157	0,350	0,610	0,740	0,928	$\beta' = 1{,}7$
β	1,67	1,61	1,56	1,53	1,43	$\beta'' = 1{,}4$ $\beta_{moyen} = 1{,}55$

La figure 19 représente le diagramme d'équilibre relatif à ce système. La figure 20 représente la courbe de sélectivité calculée ainsi que les points expérimentaux. On constate que la courbe calculée coïncide bien avec les valeurs fournies par l'expérience.

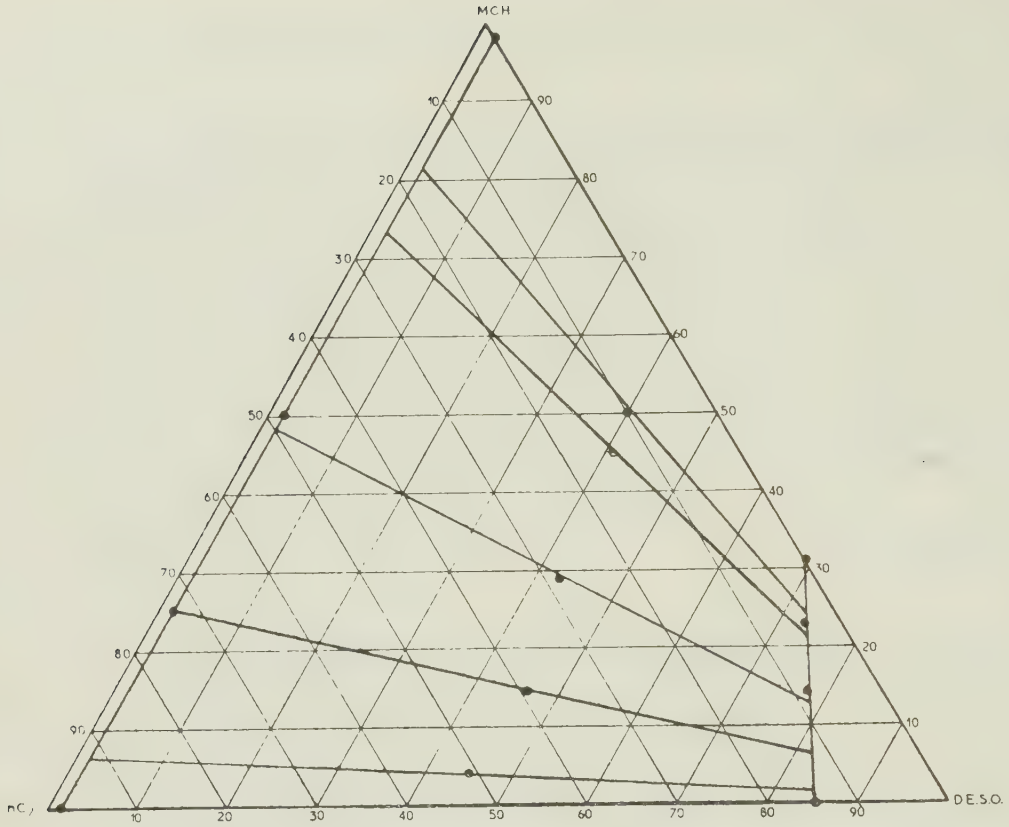


FIG. 19.
Système n-C_7-MCH-diéthylsulfoxide à 20° C.

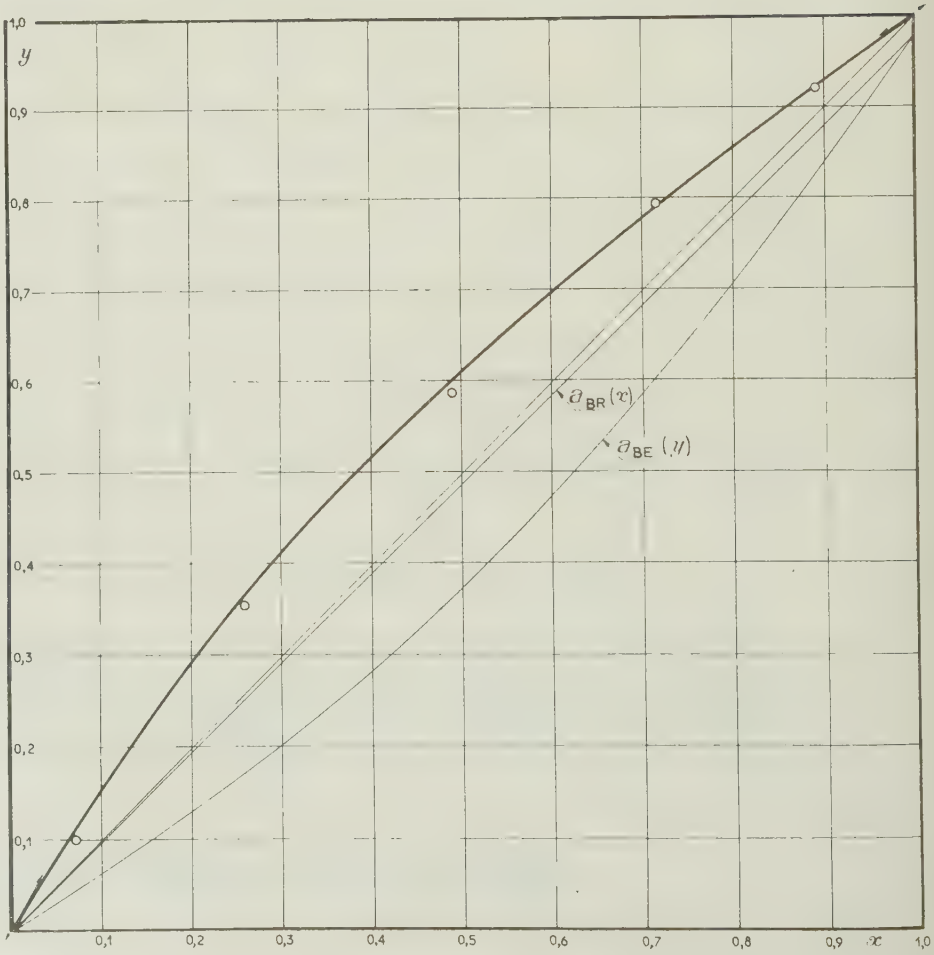


FIG. 20.
Système n-C_7-MCH-diéthylsulfoxide à 20° C.

— courbe de sélectivité calculée.
○ points expérimentaux.

2. Éthyltriéthylène glycol (ETG) à 20° C.

$C_2H_5—O—C_2H_4—O—C_2H_4—O—C_2H_4—OH$

Ce produit a été fourni par KUHLMANN et purifié par distillation sous vide.

lit. $d_4^{20} = 1{,}0208$ $n_D^{20} = 1{,}4388$ *exp.* $d_4^{20} = 1{,}0304$ $n_D^{20} = 1{,}4384$

Le solvant a été enlevé par lavage à l'eau avec laquelle il est miscible en toutes proportions.

ISOTHERME A 20° C.

n-C_7 (%)	0,103	0,066	0,048	0	0,985	0,480	0
MCH (%)	0	0,096	0,141	0,260	0	0,500	0,978
ETG (%)	0,897	0,838	0,811	0,740	0,015	0,020	0,022

LIGNES D'ÉQUILIBRE A 20° C.

x	0,105	0,259	0,487	0,747	0,902	
y	0,143	0,326	0,572	0,803	0,922	
β	1,42	1,38	1,41	1,38	1,28	$\beta_{moyen} = 1{,}37$

POINTS CALCULÉS PAR NOTRE MÉTHODE.

x	0,150	0,300	0,500	0,650	0,800	
y	0,245	0,440	0,645	0,775	0,887	
β	1,84	1,83	1,82	1,85	1,96	$\beta_{moyen} = 1{,}86$

La courbe calculée correspond à une sélectivité sensiblement plus élevée que celle fournie par l'expérience. L'application de la correction ternaire avec $C = -2$ donne une courbe qui coïncide assez bien avec les valeurs expérimentales. La figure 21 représente le diagramme d'équilibre de ce système. La figure 22 représente les courbes de sélectivité calculées ainsi que les points expérimentaux.

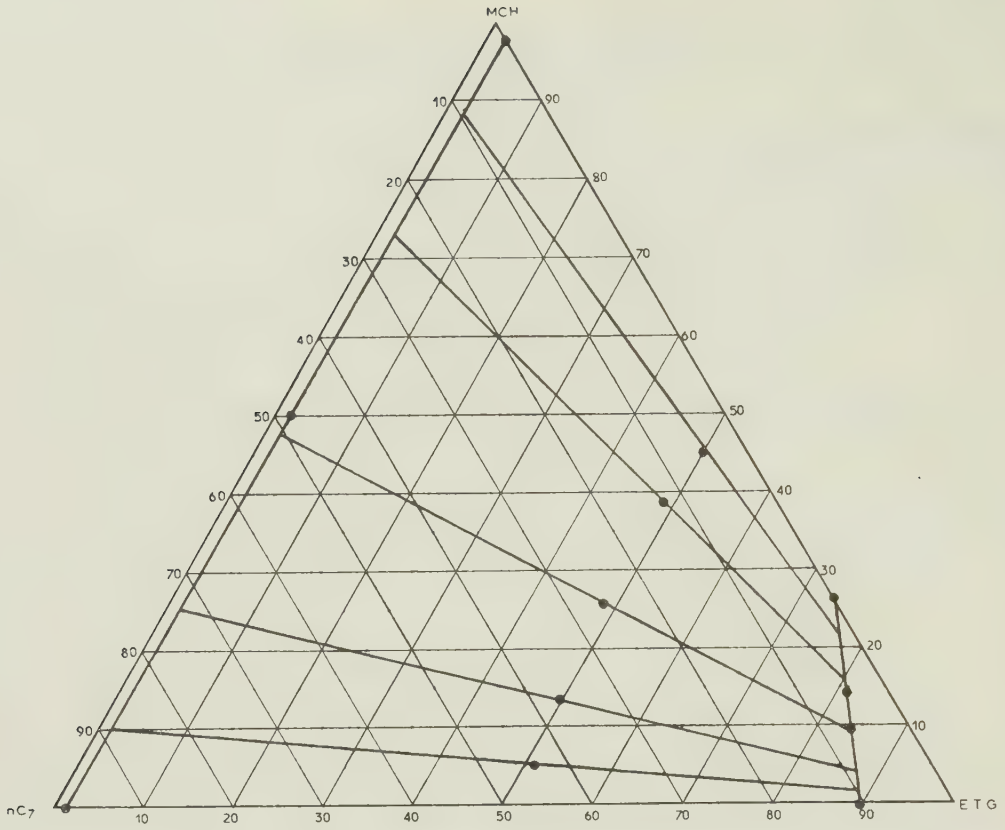


FIG. 21.
Système n-C_7-MCH-éthyltriéthylène glycol à 20° C.

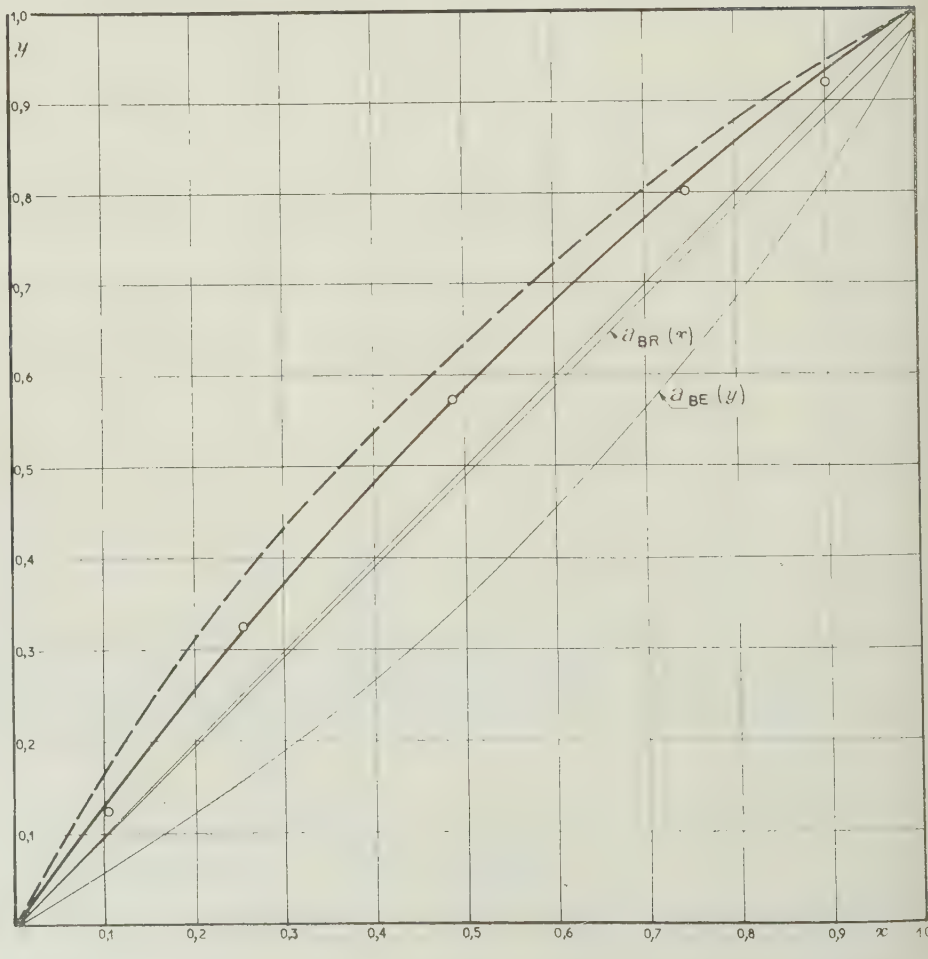


FIG. 22.
Système n-C_7-MCH-éthyltriéthylène glycol à 20° C.

——— courbe des électivité calculée sans correction ternaire.
○ points expérimentaux.
——— courbe de sélectivité calculée avec correction ternaire.

C = — 2

3. Éthyltétraéthylène glycol (EθG) à 25° C.

$C_2H_5—(OC_2H_4)_4—OH$

Ce produit a été fourni par KUHLMANN et purifié par distillation sous vide.

$$exp.\ d_4^{20} = 1{,}0408$$
$$n_D^{20} = 1{,}4448$$

La littérature ne donne aucune valeur.
Le solvant a été enlevé par lavage à l'eau, avec laquelle il est miscible en toutes proportions.

ISOTHERME A 25° C.

n-C_7 (%)	0,125	0,055	0	0,972	0,714	0,237	0,080	0
MCH (%)	0	0,190	0,347	0	0,246	0,709	0,848	0,895
EθG (%)	0,875	0,755	0,653	0,028	0,040	0,054	0,072	0,105

LIGNES D'ÉQUILIBRE A 25° C.

x	0,105	0,235	0,465	0,739	0,891
y	0,145	0,302	0,569	0,798	0,910
β	1,44	1,42	1,52	1,40	1,23

$\beta_{moyen} = 1{,}40$

POINTS CALCULÉS PAR NOTRE MÉTHODE.

x	0,155	0,310	0,515	0,620	0,825
y	0,220	0,410	0,615	0,705	0,873
β	1,54	1,55	1,53	1,50	1,46

$\beta' = 1{,}60$
$\beta'' = 1{,}36$
$\beta_{moyen} = 1{,}50$

La figure 23 représente le diagramme d'équilibre relatif à ce système. La figure 24 représente la courbe de sélectivité calculée ainsi que les points expérimentaux. La courbe calculée coïncide avec les points expérimentaux d'une façon satisfaisante.

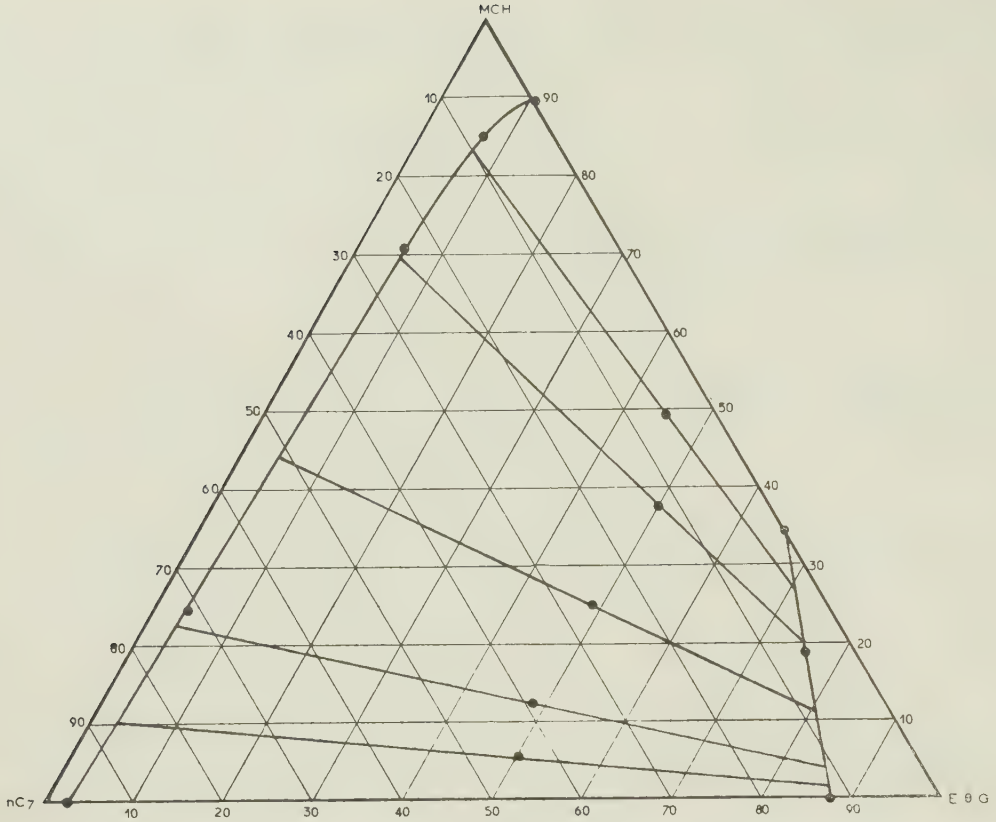


FIG. 23.
Système n-C_7-MCH-éthyltétraéthylène glycol à 25° C.

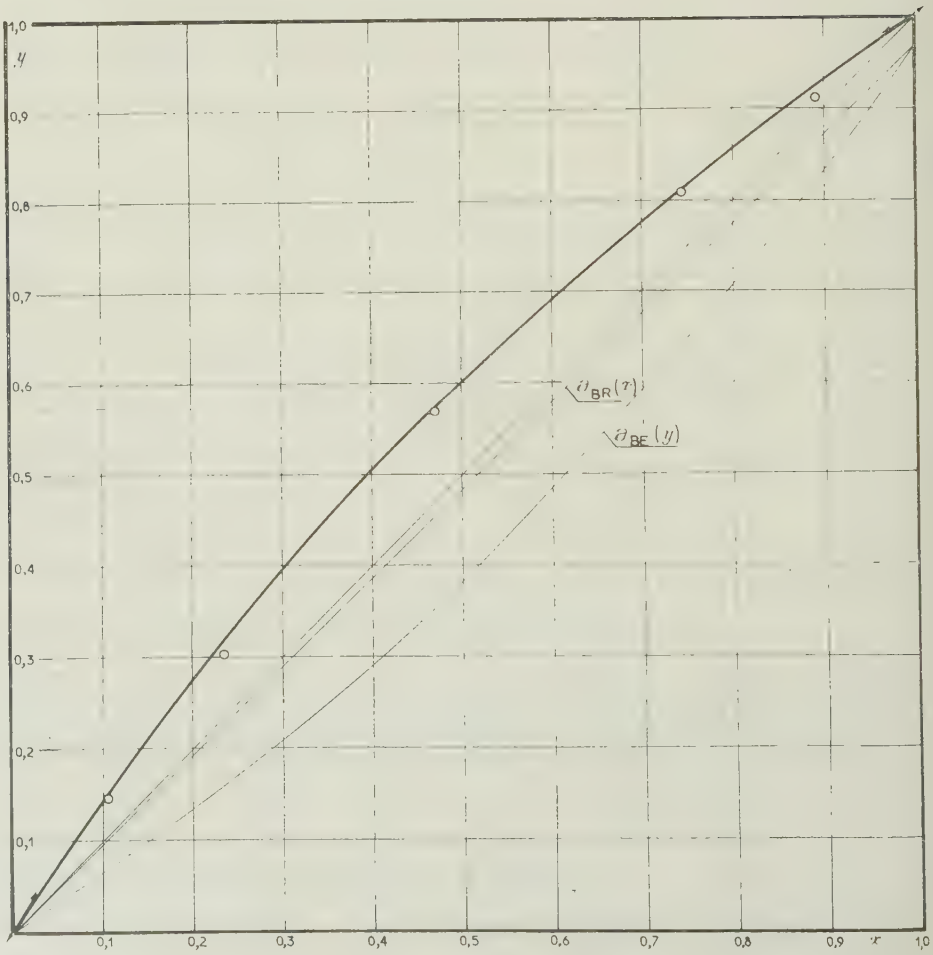


FIG. 24.
Système n-C_7-MCH-éthyltétraéthylène glycol à 25° C.

— courbe de sélectivité calculée.
○ points expérimentaux.

4. Dipropylène glycol (DPG) à 25° C.

$(CH_3CHOHCH_2)_2O$

Ce produit a été fourni pur, par *Carbide and Carbon Chemicals Company.*

lit. $d_4^{20} = 1{,}02$ $n_D^{20} = 1{,}4440$ — *exp.* $d_4^{20} = 1{,}0250$ $n_D^{20} = 1{,}4412$

Le solvant a été enlevé par lavage à l'eau avec laquelle il est miscible en toutes proportions.

Isotherme a 25° C.

n-C_7 (%)	0,090	0,060	0,047	0,014	0	0,996	0,482	0
MCH (%)	0	0,065	0,086	0,152	0,179	0	0,512	0,993
DPG (%)	0,910	0,875	0,867	0,834	0,821	0,004	0,006	0,007

Lignes d'équilibre a 25° C.

x	0,210	0,358	0,515	0,683	0,813
y	0,296	0,446	0,600	0,752	0,870
β	1,58	1,45	1,41	1,40	1,54

$\beta_{moyen} = 1{,}48$

Points calculés par notre méthode.

x	0,150	0,300	0,500	0,650	0,800
y	0,220	0,400	0,600	0,740	0,860
β	1,60	1,55	1,50	1,55	1,54

$\beta' = 1{,}60$
$\beta'' = 1{,}60$
$\beta_{moyen} = 1{,}55$

La figure 25 représente le diagramme d'équilibre relatif à ce système. La figure 26 représente la courbe de sélectivité calculée avec les points expérimentaux. La courbe calculée coïncide assez bien avec les valeurs expérimentales.

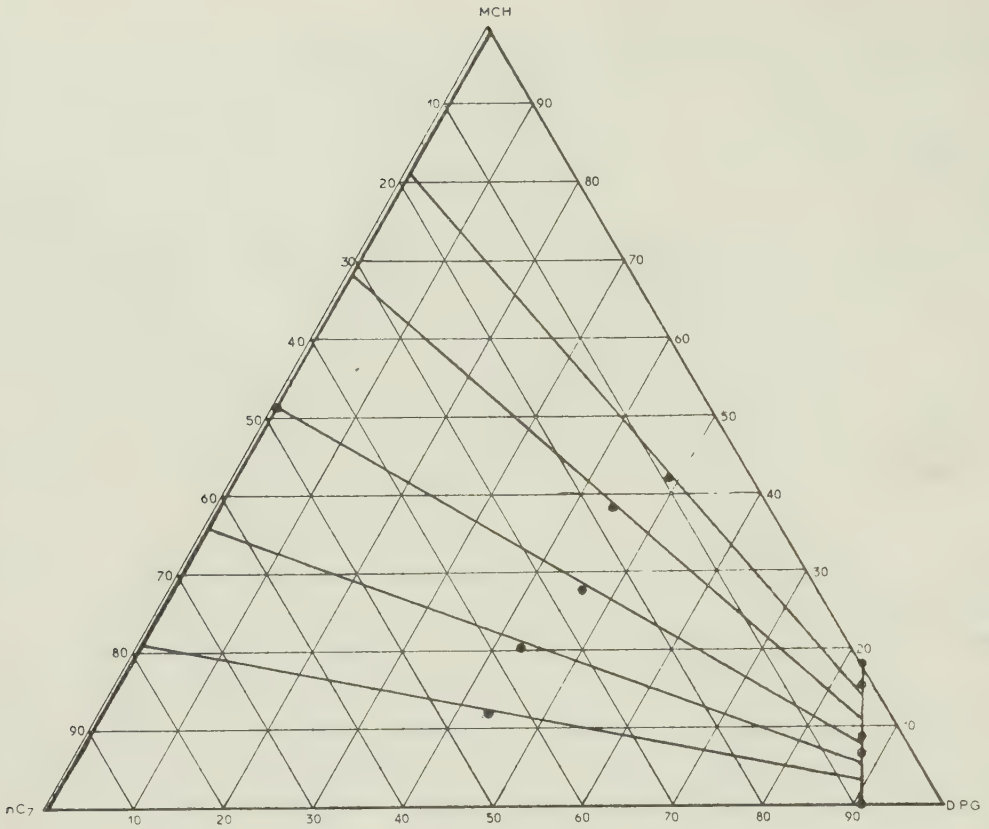


FIG. 25.
Système n-C_7-MCH-dipropylène glycol à 25° C.

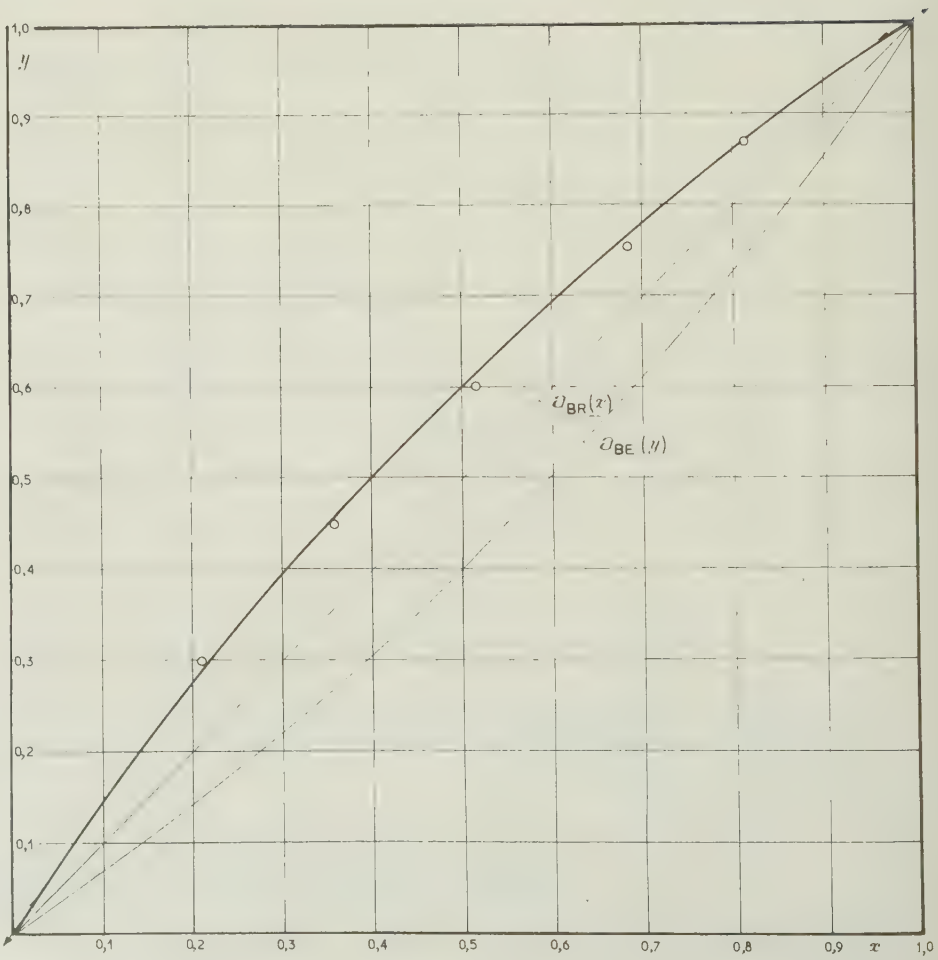


FIG. 26.
Système n-C_7-MCH-dipropylène glycol à 25° C.

— courbe de sélectivité calculée.
○ points expérimentaux.

5. Alcool phényléthylique (APE) à 20° C.

$C_6H_5 — CH_2CH_2OH$

Ce produit, à l'état chimiquement pur, provient des établissements *Touzart et Matignon.*

lit. $d_4^{20} = 1{,}0204$ $n_D^{20} = 1{,}5340$ *exp.* $d_4^{20} = 1{,}0197$ $n_D^{20} = 1{,}5341$

Bien que ce solvant soit partiellement miscible avec l'eau, des essais préliminaires ont montré qu'il est possible de l'enlever par lavage avec grand excès d'eau.

ISOTHERME A 20° C.

n-C_7 (%)	0,224	0,229	0,244	0,263	0,267	0,300	0,370	0,460	0,582	0,682	0,791	0,848
MCH (%)	0	0,039	0,076	0,105	0,109	0,137	0,170	0,200	0,185	0,133	0,047	0
APE	0,776	0,732	0,680	0,632	0,624	0,563	0,460	0,340	0,233	0,187	0,162	0,152

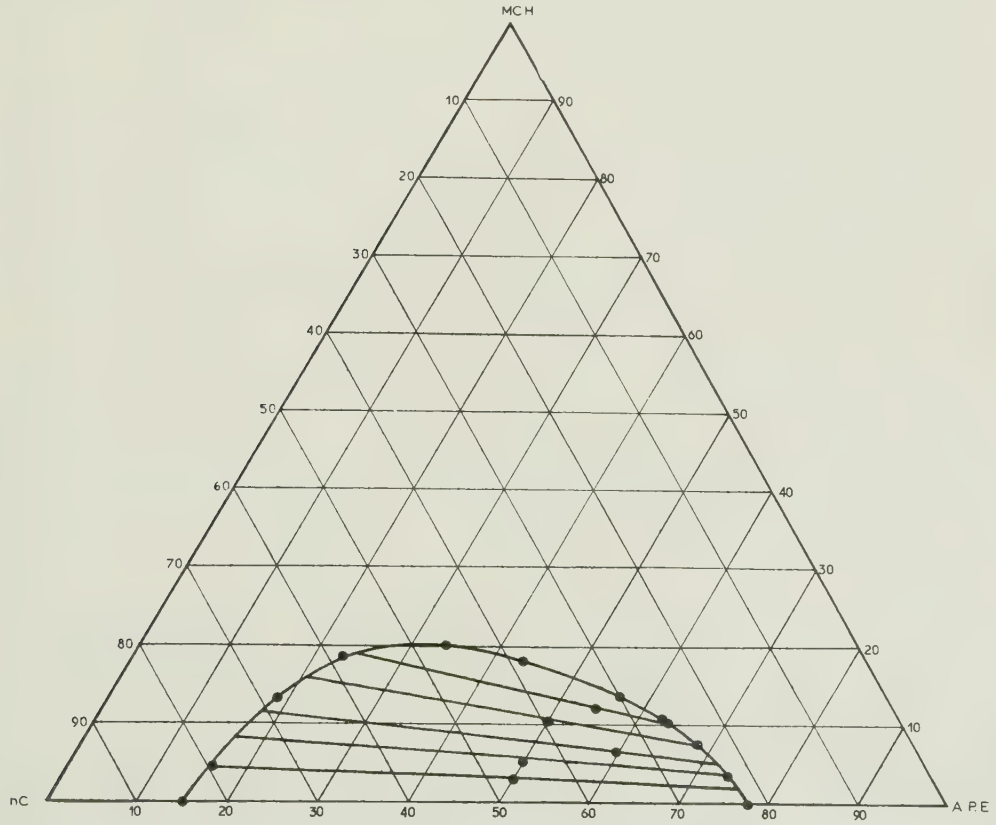


FIG. 27. — Système n-C_7-MCH-alcool phényléthylique à 20° C.

LIGNES D'ÉQUILIBRE A 20° C.

x	0,055	0,100	0,140	0,200	0,241
y	0,080	0,140	0,180	0,235	0,281
β	1,50	1,46	1,35	1,23	1,21

$\beta_{moyen} = 1,35$

La figure 27 représente le diagramme d'équilibre relatif à ce système. On remarque qu'il est du type fermé auquel notre méthode de calcul ne s'applique pas. La figure 29 représente les corrélations de Hand et d'Othmer appliquées à ce système.

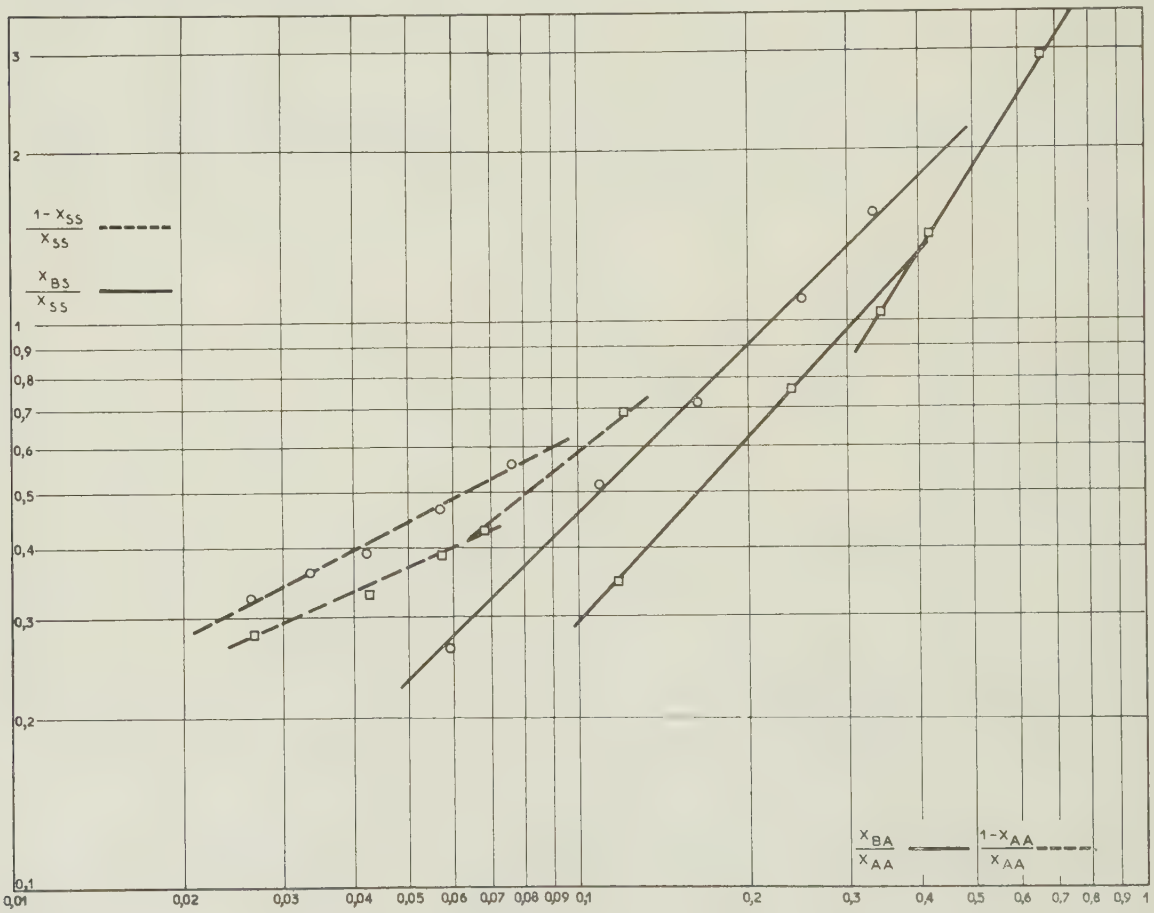
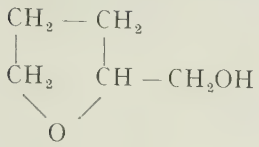


FIG. 29.

○ système n-C_7 — MCH — A. P. E. à 20° C.
□ système n-C_7 — MCH — A. T. H. F. à 20° C.
---- corrélation de Hand.
—— corrélation de Othmer-Tobias.

6. Alcool tétrahydrofurfurilique (ATHF) à 20° C.



Ce produit provient des établissements *Touzart et Matignon* et a été purifié par distillation sous vide. Cependant on n'a pu obtenir qu'un produit à 97 % de pureté, comme l'a montré une analyse chromatographique en phase gazeuse.

$$\begin{array}{lll} lit. & d_4^{20} = 1{,}0495 & exp. \quad d_4^2 = 1{,}052 \\ & n_D^{20} = 1{,}4510 & \qquad\quad n_D^{20} = 1{,}4525 \end{array}$$

Le solvant a été enlevé par lavage à l'eau, avec laquelle il est miscible en toutes proportions.

ISOTHERME A 20° C.

n-C_7 (%)	0,196	0,194	0,208	0,226	0,240	0,258	0,275	0,289
MCH (%)	0	0,066	0,120	0,163	0,188	0,207	0,225	0,244
ATHF (%)	0,804	0,740	0,672	0,611	0,572	0,535	0,500	0,467

n-C_7 (%)	0,317	0,330	0,418	0,530	0,563	0,710	0,818	0,876
MCH (%)	0,260	0,260	0,296	0,285	0,265	0,160	0,060	0
ATHF (%)	0,423	0,410	0,286	0,185	0,172	0,130	0,122	0,124

LIGNES D'ÉQUILIBRE A 20° C.

x	0,100	0,200	0,260	0,300	0,400
y	0,127	0,230	0,296	0,330	0,430
β	1,31	1,20	1,20	1,15	1,13

$\beta_{moyen} = 1{,}19$

La figure 28 représente le diagramme d'équilibre relatif à ce système. On remarque qu'il est du type fermé, auquel notre méthode de calcul ne s'applique pas. La figure 29 représente les corrélations de Hand et d'Othmer appliquées à ce système.

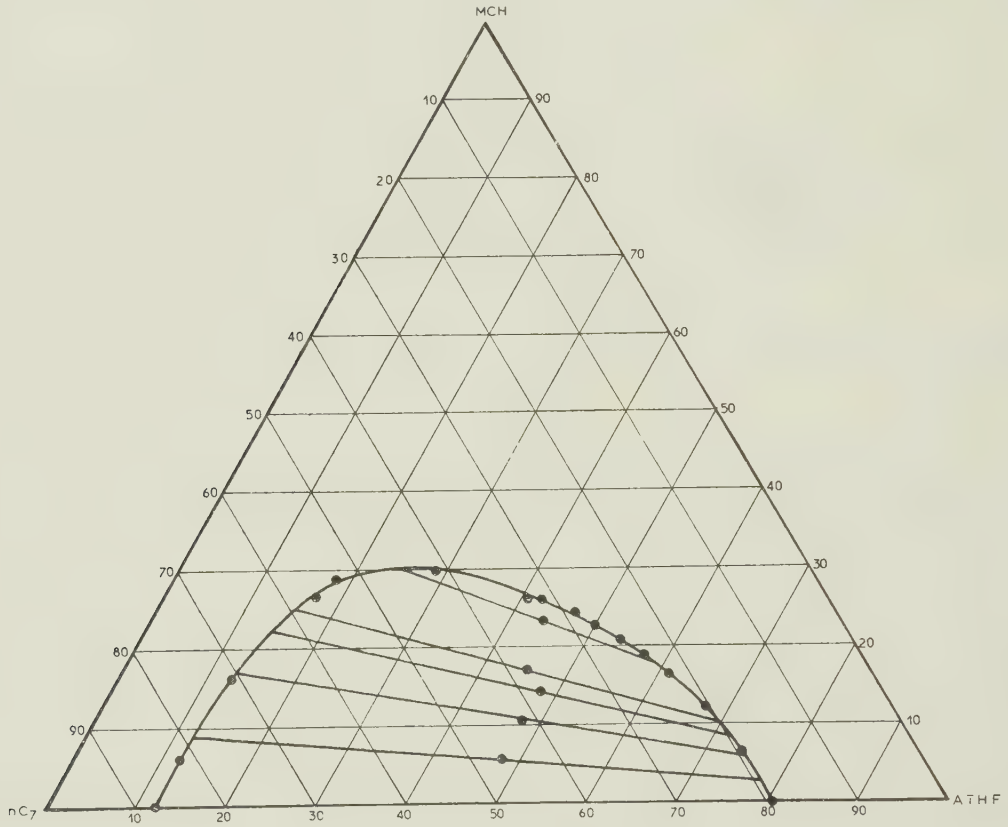
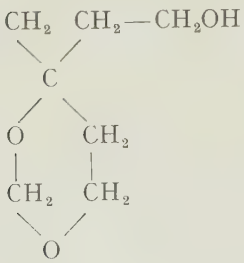


FIG. 28. — Système n-C_7-MCH-alcool tétrahydrofurfurilique à 20° C.

7. Alcool dioxannique (AD) à 40° C.



Ce corps a été synthétisé dans les laboratoires de l'*Institut Français du Pétrole.*

$$exp.\ d_4^{20} = 1{,}102$$
$$n_D^{20} = 1{,}4650$$

La littérature ne donne aucune valeur.
Le solvant a été enlevé par lavage à l'eau avec laquelle il est miscible en toutes proportions.

ISOTHERME A 40° C.

n-C_7 (%)	0,054	0,030	0	0,979	0,500	0
MCH (%)	0	0,063	0,140	0	0,475	0,970
AD (%)	0,946	0,907	0,860	0,021	0,025	0,030

LIGNES D'ÉQUILIBRE A 40° C.

x	0,153	0,342	0,465	0,583	0,701	0,852	
y	0,231	0,435	0,581	0,680	0,780	0,895	
β	1,50	1,58	1,48	1,52	1,51	1,48	$\beta_{moyen} = 1,51$

Le calcul de la courbe de sélectivité est entièrement reproduit en annexe. Une correction ternaire avec C = — 1,95 est nécessaire. La figure 30 représente le diagramme d'équilibre ; la figure 31 représente les courbes de sélectivité calculées ainsi que les points expérimentaux.

8. Alcool cinnamique (AC) à 30° C.

$C_6H_5—CH = CH\ OH$

Ce produit provient, à l'état chimiquement pur, des établissements *Touzart et Matignon*. Son point de fusion étant 33° C, il a été étudié en surfusion à 30° C.

lit. $d_4^{20} = 1,044$ $n_D^{20} = 1,5819$ *exp.* $d_4^{20} = 1,049$ $n_D^{20} = 1,5830$

ISOTHERME A 30° C.

n-C_7 (%)	0,092	0,055	0,017	0	0,984	0,500	0
MCH (%)	0	0,105	0,193	0,242	0	0,475	0,965
AC (%)	0,908	0,840	0,790	0,758	0,016	0,025	0,035

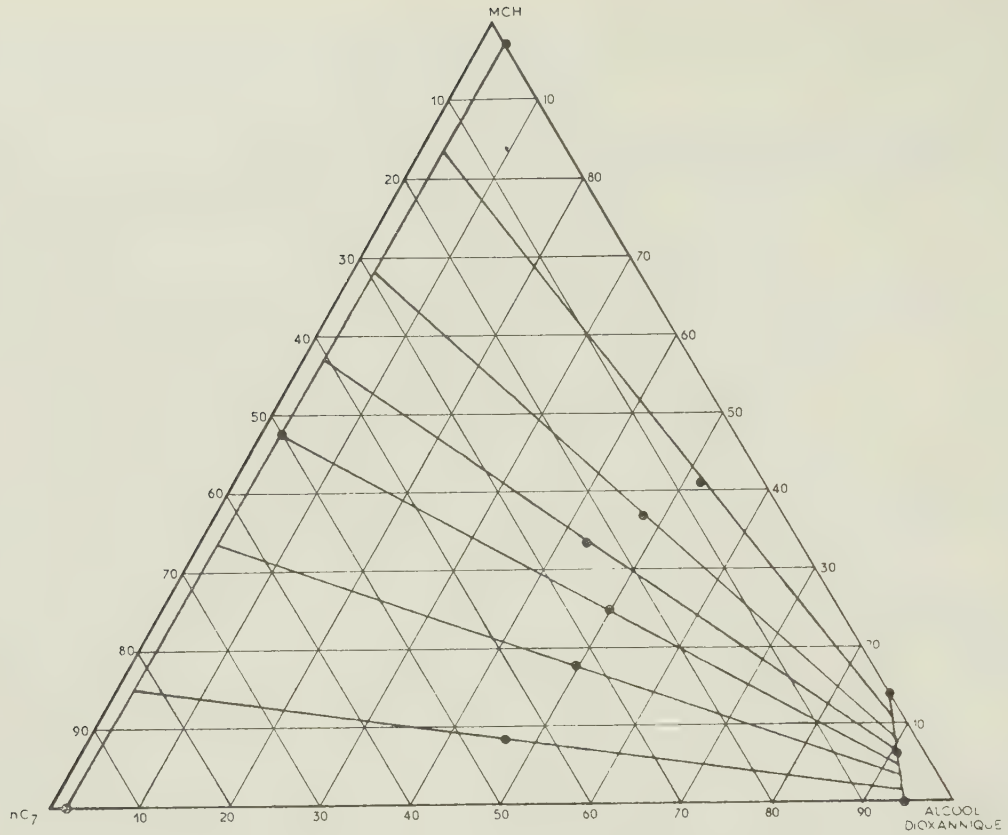


FIG. 30.
Système n-C_7-MCH-alcool dioxannique à 40° C.

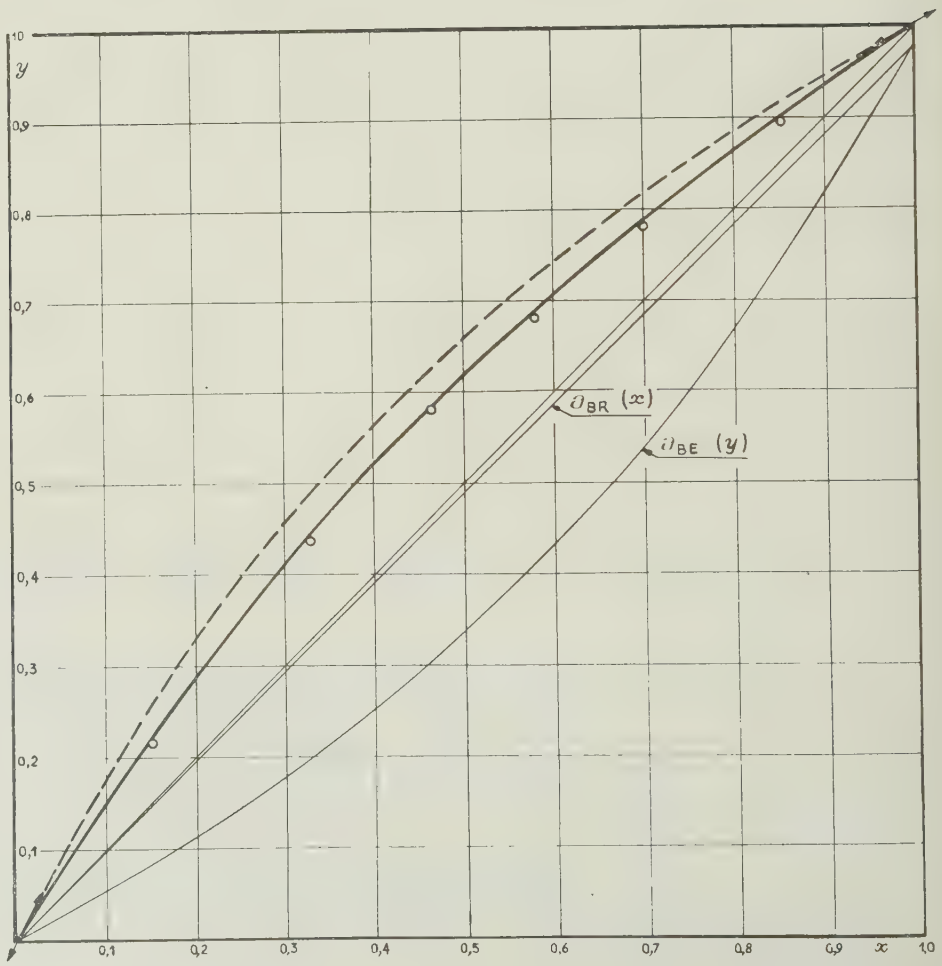


FIG. 31.
Système n-C_7-MCH-alcool dioxannique à 40° C.

——— courbe de sélectivité calculée sans correction ternaire.
○ points expérimentaux.
——— courbe de sélectivité calculée avec correction ternaire.

C = — 1,95

LIGNES D'ÉQUILIBRE A 30° C.

x	0,108	0,300	0,487	0,700	0,900	
y	0,150	0,386	0,580	0,770	0,929	
β	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	$\beta_{moyen} = 1,45$

POINTS CALCULÉS PAR NOTRE MÉTHODE.

x	0,150	0,300	0,500	0,650	0,800	
y	0,250	0,440	0,650	0,750	0,880	
β	1,89	1,83	1,86	1,84	1,83	$\beta_{moyen} = 1,85$

La courbe calculée correspond à une sélectivité sensiblement plus élevée que celle fournie par l'expérience. L'application de la correction ternaire avec $C = -0,5$ donne une courbe qui coïncide assez bien avec les valeurs expérimentales. La figure 32 représente le diagramme d'équilibre relatif à ce système ; la figure 33 représente les courbes de sélectivité calculées ainsi que les points expérimentaux.

9. Méthyl phtalate (MP) à 30° C.

$C_6H_4-(COO\,CH_3)_2$

Ce produit a été fourni, à l'état pur, par les établissements *Touzart et Matignon.*

lit. $d_4^{20} = -$ $\quad$ *exp.* $d_4^{20} = 1,1913$
$n_D^{20} = 1,5155$ $\quad$ $n_D^2 = 1,5158$

Ce solvant est partiellement miscible avec l'eau. Cependant des essais préliminaires ont montré qu'un lavage avec grand excès d'eau permet de l'enlever.

ISOTHERME A 30° C.

n-C_7 (%)	0,072	0,050	0	0,928	0,153	0
MCH (%)	0	0,050	0,159	0	0,739	0,886
MP(%)	0,928	0,900	0,841	0,072	0,108	0,114

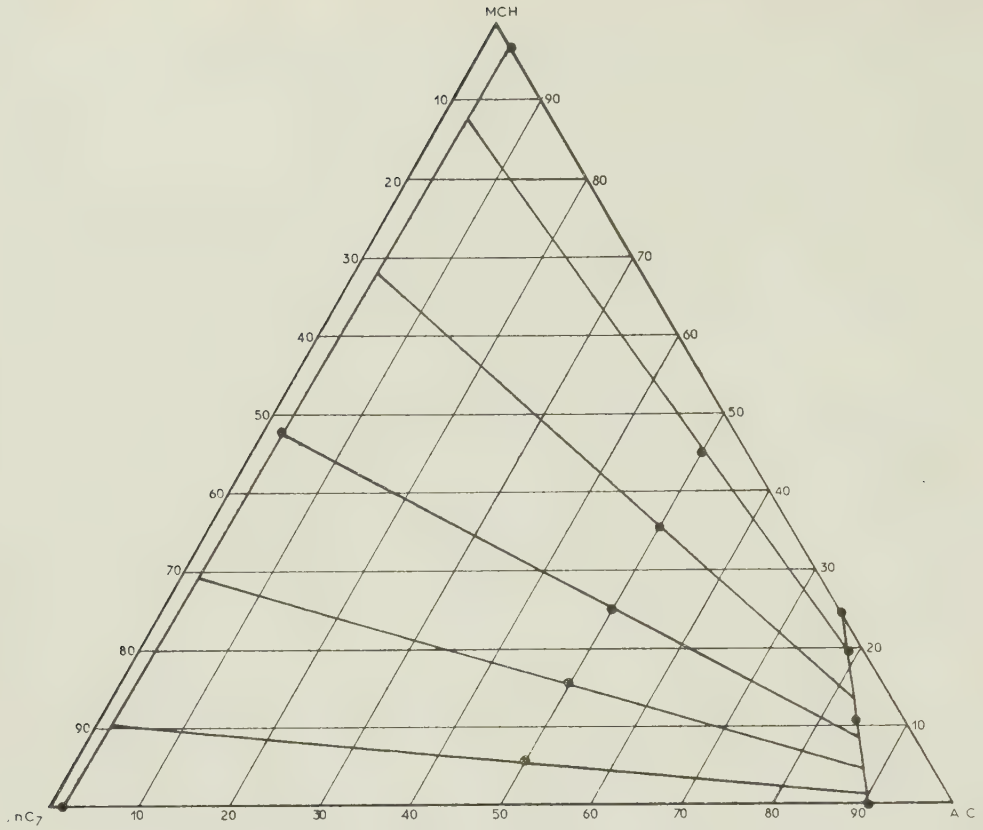


FIG. 32.
Système n-C_7-MCH-alcool cinnamique à 30° C.

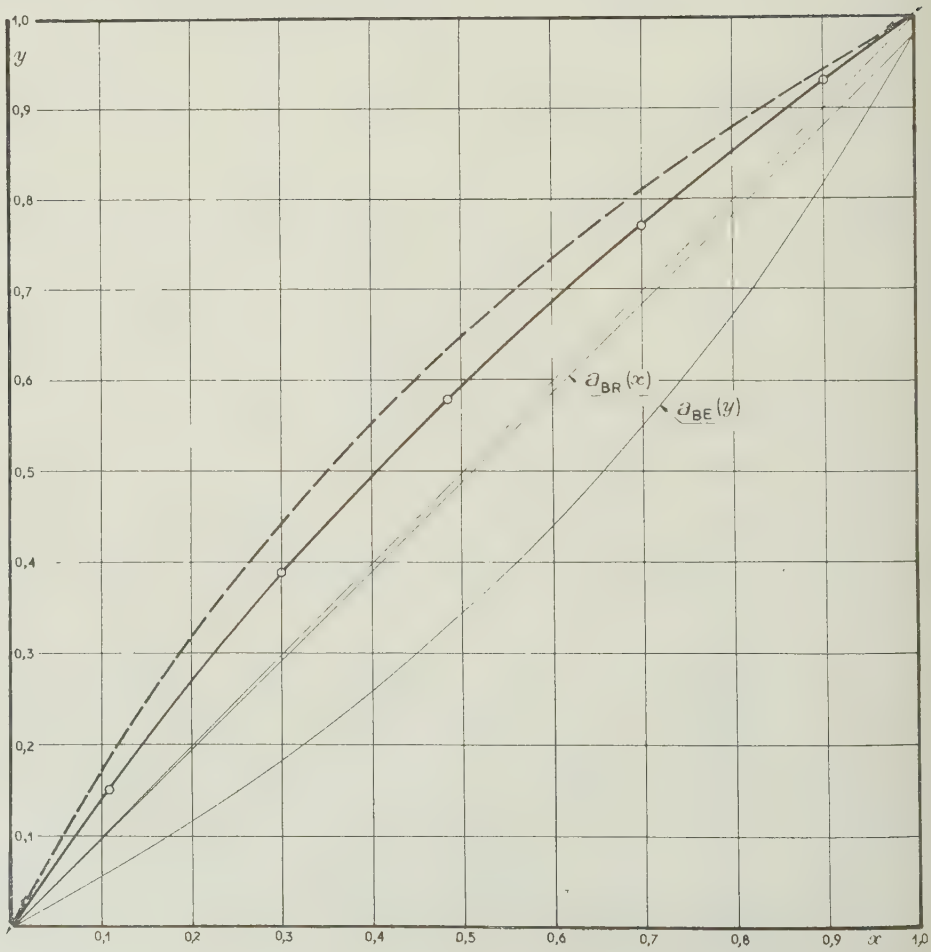


FIG. 33.
Système n-C_7-MCH-alcool cinnamique à 30° C.

——— courbe de sélectivité calculée sans correction ternaire.
○ points expérimentaux.
——— courbe de sélectivité calculée avec correction ternaire.
C = — 0,5

Lignes d'équilibre a 30° C.

x	0,163	0,300	0,490	0,821	0,900	
y	0,220	0,386	0,583	0,868	0,930	
β	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	$\beta_{moyen} = 1,45$

Points calculés par notre méthode.

x	0,150	0,300	0,500	0,650	0,800	
y	0,215	0,395	0,600	0,730	0,855	$\beta' = 1,40$
β	1,55	1,52	1,50	1,45	1,47	$\beta'' = 1,40$ $\beta_{moyen} = 1,47$

La figure 34 représente le diagramme d'équilibre relatif à ce système. La figure 35 représente la courbe de sélectivité calculée ainsi que les points expérimentaux. La courbe calculée coïncide assez bien avec les valeurs expérimentales.

10. Aniline (A) à 25° C.

$C_6H_5NH_2$

Le système n-C_7-MCH-aniline a été étudié à plusieurs températures. Deux études (17), (33) ont été faites à 25° C ; elles donnent des résultats sensiblement différents. Nous avons déterminé quelques lignes d'équilibre à 25° C pour fixer les idées.

L'aniline provient des établissements *Touzart et Matignon* et a été purifiée par distillation.

lit. $d_4^{20} = 1,022$	*exp.* $d_4^{20} = 1,023$
$n_D^{20} = 1,5863$	$n_D^{20} = 1,5864$

Le solvant a été enlevé par lavage à l'acide chlorhydrique 2N, puis par lavage à l'eau.

Lignes d'équilibre a 25° C.

x	0,060	0,165	0,503	0,760	
y	0,092	0,238	0,613	0,820	
β	1,58	1,58	1,58	1,44	$\beta_{moyen} = 1,55$

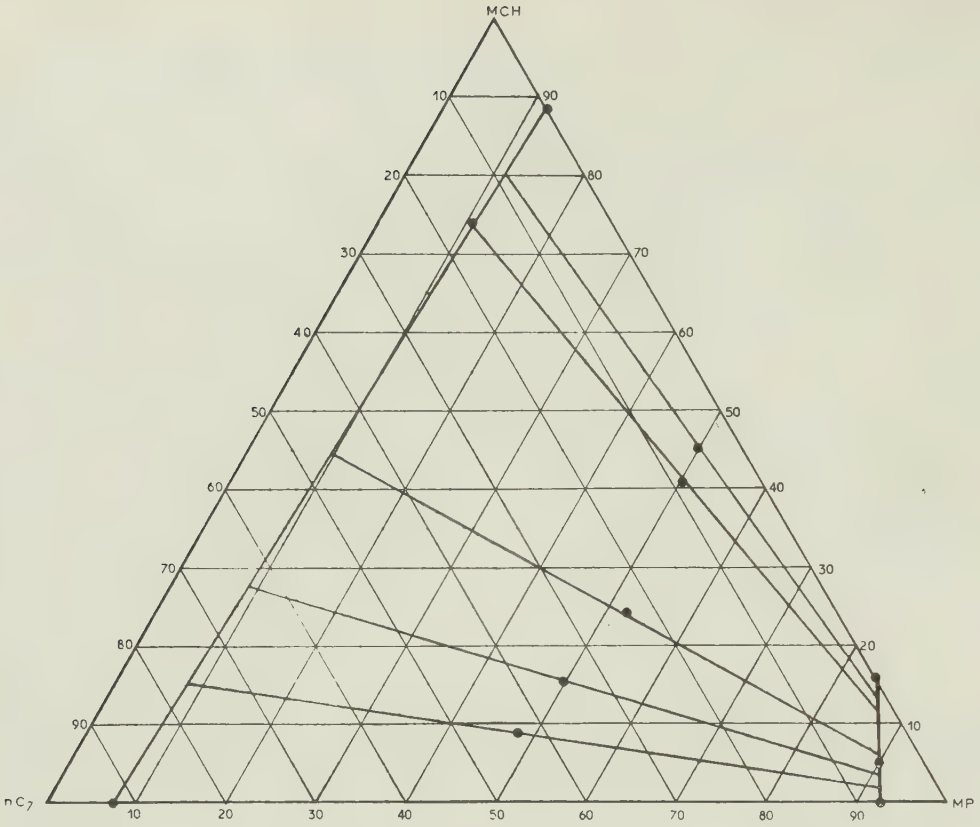


FIG. 34.
Système n-C-MCH-méthyl phtalate à 30° C.

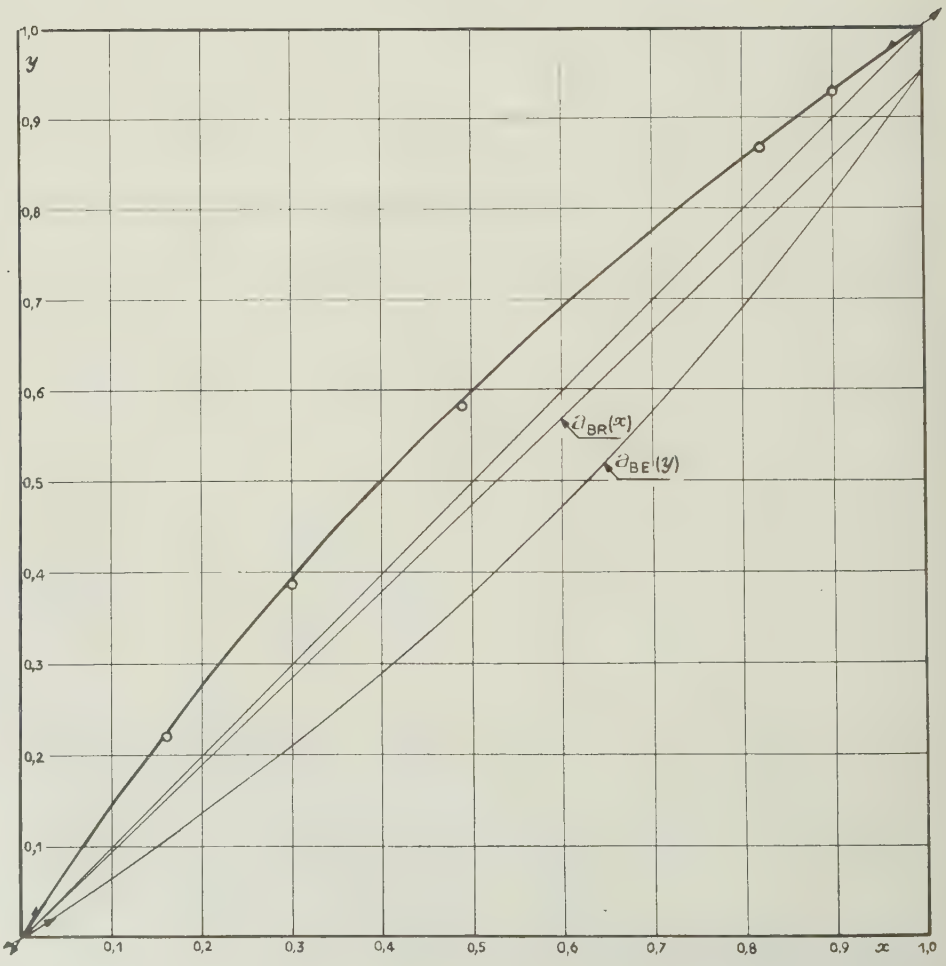


FIG. 35.
Système n-C_7-MCH-méthyl phtalate à 30° C.

— courbe de sélectivité calculée.
○ points expérimentaux.

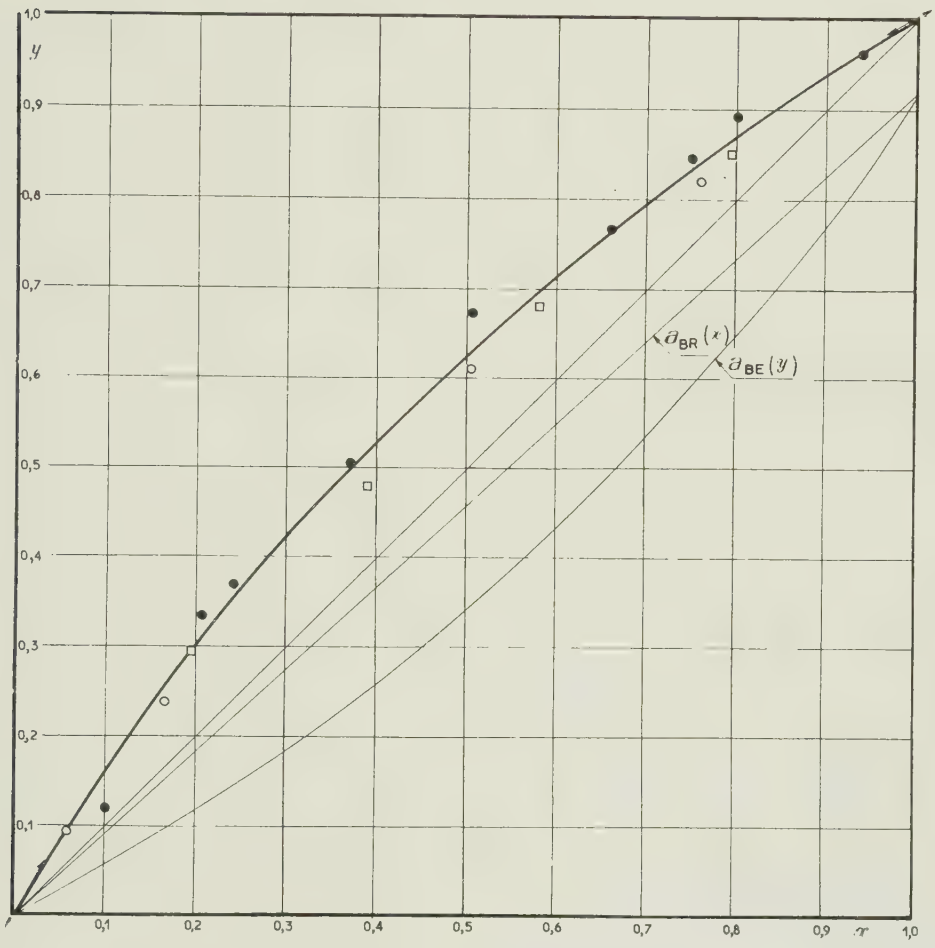


FIG. 36. — Système n-C_7-MCH-aniline à 25° C.

courbe de sélectivité calculée.
○ points expérimentaux.
□ points expérimentaux HERBOLSHIEMER.
● points expérimentaux WARTERSSIAN et FENSKE.

Les valeurs trouvées se rapprochent des valeurs données par HERBOLSHEIMER (17) et coïncident bien avec les valeurs calculées, alors que celles données par WARTERSSIAN et FENSKE (33) sont trop dispersées et donnent une valeur trop élevée (1,90) de la sélectivité moyenne. Ceci est clairement montré sur la figure 36.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ALDERS (L.). — Liquide-Liquide Extraction. *Elsevier Pub. Co.*, Amsterdam, 1955.

(2) BEATTY (H. A.) et CALINGAERT (G.). — *I. E. C.*, 1934, **26**, 504.

(3) BONAUGURI (E.). — *Riv. dei Com.*, 1953, **7**, 699.

(4) DARWENT (B. B.) et WINKLER (C. A.). — *J. Phys. Chem.*, 1943, **47**, 449.

(5) DURANDET (J.). — Équilibres liquide-liquide à 25° C -oxydipropionitile-*n*-heptane-toluène, -thiodipropronitile-*n*-heptane-toluène. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1957, **XII**, 11, 1161.

(6) DURANDET (J.) et GLADEL (Y. L.). — Équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires composés de deux hydrocarbures et d'un solvant. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1955, **X**, 4, 258.

(7) DURANDET (J.), GLADEL (Y. L.) et GRAZIANI (F.). — Étude de la séparation des hydrocarbures par extraction liquide-liquide avec l'alcool benzylique. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1955, **X**, 6, 585.

(8) DURANDET (J.) et GLADEL (Y. L.). — Équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires : deux hydrocarbures et un solvant. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1956, **XI**, 4, 488.

(9) DURANDET (J.) et GLADEL (Y. L.). — Étude de la séparation des hydrocarbures et d'un solvant. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1956, **XI**, 6, 811.

(10) DURANDET (J.) et GLADEL (Y. L.). — L'extraction liquide-liquide. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1956, **XI**, 8, 1075.

(11) DURANDET (J.) et GLADEL (Y. L.). — Équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires : deux hydrocarbures et un solvant. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1957, **XII**, 1, 130.

(12) DURANDET (J.), GLADEL (Y. L.) et VERMEULUN (I.). — *Prog. Am. Inst. of Chem. Engrs. meeting*, Houston, Texas, may 1955.

(13) FRANCIS (A. W.). — *I. E. C.*, 1944, **36**, 744.

(14) FRANCIS (A. W.). — *I. E. C.*, 1944, **36**, 1096.

(15) FRANCIS (A. W.). — Critical Solution Temperatures. *Advances in Chemistry Series*, n° 31, *Am. Chem. Soc.*, Washington, 1961.

(16) GARWIN et BARBER. — *Petroleum Refiner*, 1950, **42**, 1246.

(17) HERBOLSHEIMER (G.). — Ph. D. Thesis, *Penn. State College*, déc. 1942.

(18) HILDEBRAND (J. H.) et SCOTT (R. L.). — Solubility of Nonelectolytes, 3e éd. *Reinhold Publishing Co.*

(19) HODGMANN (C. H.). — *H. B. of Chemistry and Physics*, 42e éd., *the Chemical Rubber Publishing Co.*, Cleveland.

(20) HUNTER (I. C.) et BROWN (I. B.). — *I. E. C.*, 1947, **39**, 1343.

(21) ISHIDA (K.). — *J. Chem. Soc. Japan*, 1954, **57**, 479.

(22) KYLE (B. G.) et REED (I. M.). — *J. of Chem. and Eng. data*, july 1960, **5**, n° 3.

(23) LANGE (N. A.). — *H. B. of Chemistry*, 10e éd., *Mc Graw Hill Book Co. Inc.*, 1961.

(24) LONG (R. B.). — M. S. Thesis, *Penn. State College*, sept. 1947.

(25) MULLIKAN et WAKEMAN. — *Research lab. of org. Chem., M. I. T.*, Contribution n° 119.

(26) PENNINGTON (E. N.) et MARWILL (S. I.). — *I. E. C.*, 1953, **45**, 1371.

(27) SCHEFLAN (L.) et JACOBS (M. B.). — The Hanbook of Solvents. *D. Van Norstand Co., Inc.*, 1953.

(28) SEIDELL et LINKE. — Solubilities of organic and inorganic Compounds. Sup. to the third ed., *D. Van Norstand Co., Inc.*

(29) SERIJAN (K. T.), SPURR (R. A.) et GIBBONS (L. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1763.

(30) SKINNER (D. A.). — *I. E. C.*, 1955, **47**, 222.

(31) TEGGE (B. R.). — M. S. Thesis, *Penn. State College*, janv. 1940.

(32) TREYBAL (R. E.). — Solvent Extraction. *Mc Graw Hill Book Co.*, 1951.

(33) WARTERSSIAN (K. A.) et FENSKE (M. R.). — *I. E. C.*, 1937, **29**, 270.

(34) WEST (A. S.). — M. S. Thesis, *Penn. State College*, juin 1946.

ANNEXE

Nous donnons ici deux exemples détaillés d'application de la méthode proposée pour calculer la courbe de sélectivité. Comme on pourra le constater, le calcul préparatoire d'un certain nombre de constantes facilite beaucoup les opérations. Un formulaire rassemble toutes les formules utilisées.

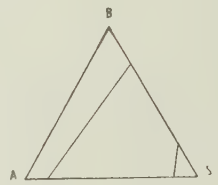
FORMULAIRE

Définitions et formules de Van Laar.

$$\begin{aligned} a &= \dot{x}_{AS} = \dot{x}_{AE} \\ b &= \dot{x}_{BS} = \dot{x}_{BE} \\ c &= \dot{x}_{AA} = \dot{x}_{AR} \\ d &= \dot{x}_{BB} = \dot{x}_{BR} \end{aligned} \qquad a, b, c, d \text{ en \% molaire}$$

$$\frac{A_{AS}}{A_{SA}} = \frac{\left(\frac{a}{1-a} + \frac{c}{1-c}\right)\left(\log \frac{a}{c} \Big/ \log \frac{1-c}{1-a}\right) - 2}{\frac{a}{1-a} + \frac{c}{1-c} - 2\frac{a}{1-a}\frac{c}{1-c}\left(\log \frac{a}{c} \Big/ \log \frac{1-c}{1-a}\right)}$$

$$A_{AS} = \frac{\log \frac{a}{c}}{1\Big/\left(1 + \frac{A_{AS}}{A_{SA}}\frac{c}{1-c}\right)^2 - 1\Big/\left(1 + \frac{A_{AS}}{A_{SA}}\frac{a}{1-a}\right)^2}$$



$$\frac{A_{BS}}{A_{SB}} = \frac{\left(\frac{b}{1-b} + \frac{d}{1-d}\right)\left(\log \frac{b}{d} \Big/ \log \frac{1-d}{1-b}\right) - 2}{\frac{b}{1-b} + \frac{d}{1-d} - 2\frac{b}{1-b}\frac{d}{1-d}\left(\log \frac{b}{d} \Big/ \log \frac{1-d}{1-b}\right)}$$

$$A_{BS} = \frac{\log \frac{b}{d}}{1\Big/\left(1 + \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\frac{d}{1-d}\right)^2 - 1\Big/\left(1 + \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\frac{b}{1-b}\right)^2}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{A_{BS}}{A_{SB}} &= \frac{1-b^2}{b(2-b)} \\ A_{BS} &= \frac{5{,}862\,(1-b)^2}{(2-b)^2(1-b^2)} \end{aligned}\right\} \text{ Formules critiques}$$

Application à notre méthode.

$$\log \gamma_A = \log \gamma'_A = \frac{A_{AS}}{\left(1 + \frac{A_{AS}}{A_{SA}}\frac{\dot{x}_A}{\dot{x}_S}\right)^2}$$

$$\log \gamma_B = \log \gamma'_B = \frac{A_{BS}}{\left(1 + \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\frac{\dot{x}_B}{\dot{x}_S}\right)^2}$$

$$\log \gamma'_B = A_{BS} \frac{1 + \frac{\dot{x}_A}{\dot{x}_S} \frac{A_{BS}}{A_{SB}} \left(1 - \frac{A_{SA}}{A_{SB}}\right)}{\left(1 + \frac{\dot{x}_A}{\dot{x}_S} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2}$$

$$\log \gamma''_A = A_{AB} \frac{1 + \frac{\dot{x}_B}{\dot{x}_S} \frac{A_{AS}}{A_{SA}} \left(1 - \frac{A_{BS}}{A_{AS}}\right)}{\left(1 + \frac{\dot{x}_B}{\dot{x}_S} \frac{A_{AS}}{A_{SA}}\right)^2}$$

$$\beta' = \frac{c}{a} \frac{\gamma'_{BA}}{\gamma'_{SB}} \qquad \beta'' = \frac{b}{d} \frac{\gamma''_{AS}}{\gamma''_{AB}}$$

$$K = \frac{1 + \frac{a}{1-a} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{1 + \frac{b}{1-b} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}} \qquad L = \frac{1 + \frac{c}{1-c} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{1 + \frac{d}{1-d} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}}$$

$$P = \frac{1 - \frac{b}{1-b} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{1 + \frac{b}{1-b} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}} \qquad Q = \frac{1 - \frac{d}{1-d} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{1 + \frac{d}{1-d} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}}$$

$$X_{BE} = \frac{aby}{b - (b-a)y} \qquad X_{BR} = \frac{cdx}{d - (d-c)x}$$

$$\log \gamma_{BE} = \frac{\frac{1-a}{a}(1-y) + \frac{1-b}{b} y}{\left[\frac{1-a}{a}(1-y)K + \frac{1-b}{b} y\right]^2} \left[\frac{1-a}{c}(1-y)K^2 \log \gamma'_{BE} + \frac{1-b}{b} y \log \gamma''_{BE}\right]$$

$$\log \gamma_{BR} = \frac{\frac{1-c}{c}(1-x) + \frac{1-d}{d} x}{\left[\frac{1-c}{c}(1-x)L + \frac{1-d}{d} x\right]^2} \left[\frac{1-c}{c}(1-x)L^2 \log \gamma'_{BR} + \frac{1-d}{d} x \log \gamma''_{BR}\right]$$

Correction ternaire.

$$\omega'_{BE} = \frac{\frac{a}{1-a} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{\left(1 + \frac{a}{1-a} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2} \qquad \omega'_{BR} = \frac{\frac{c}{1-c} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}}{\left(1 + \frac{c}{1-c} \frac{A_{BS}}{A_{SB}}\right)^2}$$

$$\omega_{BE} = \omega'_{BE} K^3 \frac{1-a}{a}(1-y) \frac{\left[\frac{1-a}{a}(1-y) + \frac{1-b}{b} y\right]\left[\frac{1-a}{a}(1-y) + \frac{1-b}{b} yP\right]}{\left[\frac{1-a}{a}(1-y)K + \frac{1-b}{b} y\right]^3}$$

$$\omega_{BR} = \omega'_{BR} L^3 \frac{1-c}{c}(1-x) \frac{\left[\frac{1-c}{c}(1-x) + \frac{1-d}{d}x\right]\left[\frac{1-c}{c}(1-x) + \frac{1-d}{d}xQ\right]}{\left[\frac{1-c}{c}(1-x)L + \frac{1-d}{d}x\right]^3}$$

à l'équilibre $\log \Gamma_{BE} = \log \Gamma_{BR}$

$$\log \gamma_{BE} + \log X_{BE} - C\omega_{BE} = \log \gamma_{BR} + \log X_{BR} - C\omega_{BR}$$

EXEMPLES

Premier exemple.

Système n-C_7 — MCH — Alcool dioxannique à 40° C

poids moléculaire	100,2	98,2	146,0	
% poids	$a = 0{,}054$	$b = 0{,}140$	$c = 0{,}979$	$d = 0{,}970$
% mol.	$a = 0{,}077$	$b = 0{,}194$	$c = 0{,}985$	$d = 0{,}979$
	$1-a = 0{,}923$	$1-b = 0{,}806$	$1-c = 0{,}015$	$1-d = 0{,}021$

$\frac{a}{1-a} = 0{,}083$ $\quad \frac{1-a}{a} = 11{,}987$ $\quad \log \frac{a}{c} = -1{,}10696$

$\log \frac{a}{c} \Big/ \log \frac{1-c}{1-a} = 0{,}619$

$\frac{b}{1-b} = 0{,}241$ $\quad \frac{1-b}{b} = 4{,}155$ $\quad \log \frac{1-c}{1-a} = -1{,}78915$

$\frac{c}{1-c} = 65{,}666$ $\quad \frac{1-c}{c} = 0{,}015$ $\quad \log \frac{b}{d} = -0{,}70290$

$\log \frac{b}{d} \Big/ \log \frac{1-d}{1-b} = 0{,}444$

$\frac{d}{1-d} = 46{,}190$ $\quad \frac{1-d}{d} = 0{,}021$ $\quad \log \frac{1-d}{1-b} = -1{,}58419$

$\frac{A_{AS}}{A_{SA}} = 0{,}655$ $\quad A_{AS} = 1{,}231$

$A_{SA} = 1{,}878$ $\quad \frac{A_{SA}}{A_{SB}} = 1{,}077$ $\quad 1 - \frac{A_{SA}}{A_{SB}} = -0{,}077$

$\frac{A_{BS}}{A_{SB}} = 0{,}509$ $\quad A_{BS} = 0{,}887$

$A_{SB} = 1{,}744$ $\quad \frac{A_{BS}}{A_{AS}} = 0{,}720$ $\quad 1 - \frac{A_{BS}}{A_{AS}} = 0{,}280$

$\log \gamma'_{BR} = \bar{1}{,}99882$ $\quad \gamma'_{BR} = 0{,}997$

$\log \gamma'_{BE} = 0{,}81396$ $\quad \gamma'_{BE} = 6{,}515$

$\log \gamma''_{AR} = 0{,}01192$ $\quad \gamma''_{AR} = 1{,}028$

$$\log \gamma''_{AE} = 0{,}95860 \qquad \gamma''_{AE} = 0{,}091$$
$$\log \gamma''_{BR} = 0{,}00148 \qquad \gamma''_{BR} = 1{,}003$$
$$\log \gamma''_{BE} = 0{,}70374 \qquad \gamma''_{BE} = 5{,}055$$
$$\beta' = 1{,}95 \qquad \beta'' = 1{,}75$$

Le calcul montre que, pour la branche raffinat, l'activité varie linéairement avec x. Nous calculerons donc l'activité dans la branche extrait seulement.

$$K = 0{,}928$$

$$X_{BE} = \frac{15\,y}{194 - 117\,y}$$

$$\log \gamma_{BE} = \frac{(11{,}987 - 7{,}832\,y)\,(8{,}402 - 5{,}478\,y)}{(11{,}124 - 6{,}969\,y)^2}$$

$a_{BE} = f(y)$ tangente en O pour $y = 1$: $a\gamma'_{BE} = 0{,}50$, $a_{BE} = b\gamma''_{BE} = 0{,}980$

$a_{BR} = f(x)$ tangente en O pour $x = 1$: $c'\gamma_{BR} = 0{,}98$, $a_{BR} = d\gamma_{BR} = 0{,}980$

On a donc :

$$a = 0{,}980 \qquad \text{pour } x = y = 1$$

A l'aide de ces formules, on construit la courbe $a_{BE} = \gamma_{BE} X_{BE}$, et on trace la droite joignant l'origine au point ($x = 1$; $a = 0{,}980$) qui représente a_{3R}. On trace alors la courbe de sélectivité comme cela a été indiqué dans le texte.

Dans le cas présent, on constate que la courbe tracée diffère sensiblement de la courbe expérimentale. Une correction ternaire est nécessaire. Cette correction intervient seulement sur l'extrait, l'activité dans le raffinat étant toujours linéaire avec x.

$$P = 0{,}781 \qquad \omega'_{BE} = 0{,}039$$

$$\omega_{BE} = 0{,}372\,(1 - y)\,\frac{(11{,}987 - 7{,}832\,y)(11{,}987 - 8{,}742\,y)}{(11{,}124 - 6{,}969\,y)^3}$$

Le point expérimental ternaire ($x = 0{,}465$, $y = 0{,}581$) fournit la valeur de la constante C. Nous avons pour ce point :

$a_{BE} = 0{,}411$ $\quad \log a_{BE} = \bar{1}{,}61415 = -0{,}38585$ $\quad \omega_{BE} = 0{,}02260$

$a_{BR} = 0{,}455$ $\quad \log a_{BR} = \bar{1}{,}65801 = -0{,}34199$

$\log a_{BE} - C\,\omega_{BE} = \log a_{BR}$

$-0{,}38585 - 0{,}02260\,C = -0{,}34199$

d'où :

$$C = -1{,}95$$

Nous groupons tous les calculs dans le tableau suivant :

y	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
X_{BE}	0,0175	0,0283	0,0407	0,0553	0,0727	0,0930	0,1195	0,1522
$\log X_{BE}$	$\bar{2},24304$	$\bar{2},45209$	$\bar{2},61023$	$\bar{2},74312$	$\bar{2},86153$	$\bar{2},97155$	$\bar{1},07737$	$\bar{1},18241$
$\log \gamma_{BE}$	0,80422	0,79826	0,79133	0,78318	0,77345	0,76163	0,76034	0,72830
$\log a_{BE}$	$\bar{1},04726$	$\bar{1},25035$	$\bar{1},40156$	$\bar{1},52630$	$\bar{1},63498$	$\bar{1},73318$	$\bar{1},83771$	$\bar{1},91071$
a_{BE}	0,111	0,178	0,252	0,336	0,432	0,541	0,688	0,814
ω_{BE}	0,03443	0,03183	0,02894	0,02561	0,02182	0,01747	0,01243	0,00663
$-C\omega_{BE}$	0,06714	0,06207	0,05643	0,04994	0,04255	0,03407	0,02424	0,01293
$\log \Pi_{BE}$	$\bar{1},11440$	$\bar{1},31242$	$\bar{1},45799$	$\bar{1},57624$	$\bar{1},67743$	$\bar{1},76725$	$\bar{1},86195$	$\bar{1},92364$
Π_{BE}	0,131	0,206	0,288	0,378	0,477	0,586	0,729	0,839

Ces courbes sont représentées sur la figure 14.

Deuxième exemple.

Cet exemple illustre l'emploi des formules critiques.

Système nC_7 — toluène — NH_3 à — 7,5° C
poids moléculaire 100,2 92,1 17,0

La température du système est égale à la température critique de dissolution du système binaire toluène — NH_3. Nous avons ici $b = d$.

% poids	$a = 0{,}015$	$b = d = 0{,}575$	$c = 0{,}978$
% mol.	$a = 0{,}0026$	$b = 0{,}200$	$c = 0{,}883$
	$1 - a = 0{,}9974$	$1 - b = 0{,}800$	$1 - c = 0{,}117$

$$\frac{a}{1-a} = 0{,}0026 \qquad \frac{1-a}{a} = 383{,}6 \qquad \log \frac{a}{c} = -2{,}53106$$

$$\log \frac{a}{c} \Big/ \log \frac{1-c}{1-a} = 2{,}72$$

$$\frac{b}{1-b} = 0{,}250 \qquad \frac{1-b}{b} = 4 \qquad \log\frac{1-c}{1-a} = -0{,}93070$$

$$\frac{c}{1-c} = 7{\cdot}547 \qquad \frac{1-c}{c} = 0{,}132$$

$$\frac{A_{AS}}{A_{SA}} = 2{,}490 \qquad A_{AS} = 2{,}570$$

$$A_{SA} = 1{,}032 \qquad \frac{A_{SA}}{A_{SB}} = 2{,}282 \qquad 1 - \frac{A_{SA}}{A_{SB}} = -1{,}282$$

$$\frac{A_{BS}}{A_{SB}} = 2{,}666 \qquad A_{BS} = 1{,}206$$

$$A_{SB} = 0{,}452 \qquad \frac{A_{BS}}{A_{AS}} = 0{,}469 \qquad 1 - \frac{A_{BS}}{A_{AS}} = 0{,}531$$

$$\log \gamma'_{BR} = \bar{1}{,}93298 \qquad \gamma'_{BR} = 0{,}857$$
$$\log \gamma'_{BE} = \bar{1}{,}7873 \qquad \gamma'_{BE} = 15{,}1$$
$$\log \gamma''_{AR} = \log \gamma''_{AE} = 1{,}29890 \qquad \gamma''_{AK} = \gamma_{AE} = 19{,}9$$
$$\log \gamma''_{BR} = \log \gamma''_{BE} = 0{,}43417 \qquad \gamma''_{BR} = \gamma_{BE} = 2{,}718$$

$$\beta' = 19{,}3 \qquad \beta'' = 1$$
$$K = 0{,}604 \qquad L = 12{,}673$$

pour $x = 1$ $\qquad a_{BR} = d\gamma''_{BR} = 0{,}5436$

pour $y = 1$ $\qquad a_{BE} = b\gamma''_{BE} = 0{,}5436$

$$X_{BE} = \frac{5{,}2\,y}{2\,000 - 1\,974\,y}$$

$$X_{BR} = \frac{176{,}6\,x}{200 + 683\,x}$$

$$\log \gamma_{BE} = \frac{(383{,}6 - 379{,}6\,y)(164{,}88 - 14\,y)}{(231{,}7 - 227{,}7\,y)^2}$$

$$\log \gamma_{BR} = \frac{(132 + 3\,868\,x)(-1\,421 + 3\,158x)}{(1\,673 + 2\,327\,x)^2}$$

x, y	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
X_{BE}	0,0006	0,0011	0,0017	0,0025	0,0038	0,0059	0,0099	0,0237
$\log X_{BE}$	$\bar{4},81558$	$\bar{3},04454$	$\bar{3},23502$	$\bar{3},40926$	$\bar{3},58149$	$\bar{3},76997$	$\bar{3},99502$	$\bar{2},37493$
$\log \gamma_{BE}$	1,17423	1,17147	1,16795	1,15797	1,15520	1,14324	1,12021	1,05970
$\log a_{BE}$	$\bar{3},98581$	$\bar{2},21601$	$\bar{2},40297$	$\bar{2},56723$	$\bar{2},73669$	$\bar{2},91321$	$\bar{1},11523$	$\bar{1},43463$
a_{BE}	0,010	0,016	0,025	0,037	0,055	0,082	0,130	0,272
X_{BR}	0,1049	0,1308	0,1493	0,1631	0,1737	0,1823	0,1893	0,1951
$\log X_{BR}$	$\bar{1},02078$	$\bar{1},11661$	$\bar{1},17406$	$\bar{1},21245$	$\bar{1},23980$	$\bar{1},26079$	$\bar{1},27715$	$\bar{1},29026$
$\log \gamma_{BR}$	$\bar{1},84367$	$\bar{1},89113$	$\bar{1},98032$	0,04057	0,12337	0,20565	0,28546	0,36181
$\log a_{BR}$	$\bar{2},86445$	$\bar{1},00774$	$\bar{1},15438$	$\bar{1},25302$	$\bar{1},36317$	$\bar{1},46644$	$\bar{1},56261$	$\bar{1},65207$
a_{BR}	0,073	0,102	0,143	0,179	0,231	0,293	0,365	0,449

La courbe de sélectivité ainsi calculée diffère sensiblement de la courbe expérimentale. Mais, si l'on admet que a_{BR} varie linéairement avec x, on obtient une courbe qui se rapproche beaucoup des valeurs données par l'expérience (voir fig. 12).

VARIATION DE L'INDICE DE RÉFRACTION ET DE LA DENSITÉ AVEC LA COMPOSITION DU MÉLANGE *n*-HEPTANE-MÉTHYLCYCLOHEXANE A 20° C.

Ces valeurs sont données d'une façon très détaillée par HERBOLSHEIMER (17). Nous en reproduisons une partie ci-dessous :

n_D^{20}	% poids MCH	d_4^{20}	n_D^{20}	% poids MCH	d_4^{20}
1,3878	0,0	0,6837	1,4060	54,5	0,7276
1,3880	0,8	0,6844	1,4070	57,2	0,7301
1,3890	4,2	0,6868	1,4080*	60,0	0,7326
1,3900*	7,4	0,6891	1,4090	62,8	0,7350
1,3910	10,8	0,6916	1,4100	65,7	0,7375
1,3920	14,0	0,6941	1,4110	68,6	0,7399
1,3930	17,2	0,6965	1,4120*	71,4	0,7424
1,3940	20,4	0,6992	1,4130	74,2	0,7449
1,3950	23,5	0,7019	1,4140	76,9	0,7473
1,3960	26,5	0,7043	1,4150*	79,5	0,7497
1,3970*	29,6	0,7068	1,4160	82,1	0,7521
1,3980	32,3	0,7091	1,4170	84,7	0,7545
1,3990	35,0	0,7113	1,4180	87,3	0,7569
1,4000	37,8	0,7136	1,4190*	89,7	0,7592
1,4010	40,5	0,7157	1,4200	92,2	0,7615
1,4020	43,2	0,7180	1,4210	94,6	0,7640
1,4030	45,9	0,7202	1,4220*	97,1	0,7664
1,4040	48,7	0,7226	1,4230	99,4	0,7688
1,4050*	51,5	0,7251	1,4232	100,0	0,7694

Les indices marqués * ont été, entre autres, vérifiés par nos soins.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE ET SES APPLICATIONS

Vu et approuvé :

Paris, le 2 juin 1962

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON. FÉVRIER 1963 — DÉPOT LÉGAL 1er TRIMESTRE 1963
N° D'ORDRE CHEZ L'IMPRIMEUR : 7149 — N° D'ORDRE CHEZ L'ÉDITEUR : 244